

EDEMIR LUIZ KOWALSKI

**ESTUDO DA BORRACHA NATURAL POR MEIO DE
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE DIELÉTRICOS**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor, Área de
Concentração: Engenharia e Ciência dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia – PIPE, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Renê Robert

**CURITIBA
2006**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE DOUTORADO

Aos vinte e oito dias do mês de junho de 2006, no auditório do CEHPAR no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Fernando Wypych coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a décima segunda defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Roberto Mendonça Faria (IFSC/USP), Leni Campos Akcelrud (UFPR), Joseane Valente Gulmine (FARC), Ewaldo Luiz de Mattos Mehl (UFPR) e Ramón Sigifredo Cortés Paredes (UFPR). Às 9:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Edemir Luiz Kowalski** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**Estudo da Borracha Natural Por Meio de Técnicas de Caracterização de Dielétricos**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Profa. Dra. Joseane Valente Gulmine

Prof. Dr. Rene Robert

Curitiba, 28 de junho de 2006.

Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud

Prof. Dr. Ewaldo Luiz de Mattos Mehl

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai
Hypólito Hygino Kowalski
(*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por mais uma oportunidade de aprendizado alcançado.

Agradeço à COPEL, ANEEL e LACTEC pelo financiamento deste trabalho.

Agradeço ao meu Orientador, Professor Dr. René Robert, pelo seu profissionalismo, dedicação e amizade.

Agradeço à minha esposa Silmara pela compreensão à minha ausência em muitos momentos de nossas vidas, pelo apoio, incentivo, dedicação, amor e carinho.

Agradeço a minha mãe Maria, aos meus irmãos Wanderley e Waldilene, e a todos os meus sobrinhos, pelo apoio, incentivo e compreensão às muitas ausências.

Agradeço ao meu co-Orientador Professor Dr. Vitoldo Swinka Filho, e ao amigo Guilherme pelas discussões, sugestões, apoio técnico e amizade.

Agradeço aos meus amigos Elígio e Nina pelo carinho amor e dedicação fraternais.

Agradeço à colaboração da Professora Dra. Leni Akcelrud nas discussões de resultados.

Agradeço a todos os amigos e colegas do LACTEC que nos apoiaram nesta empreitada.

Agradeço aos amigos Elington, Joseane, Cleuza, Douglas e Berton pela colaboração no trabalho.

Agradeço à equipe da COPEL principalmente aos técnicos José Carlos Tosin, Roberto Cleresi (Beto), Francisco Schmidt (Chico) e Vando Garcia e aos Engenheiros Eduardo Otto, Ademar Osvaldo Borges e Ana Maria A. Guimarães pelo apoio em todos os momentos deste trabalho.

Agradeço à equipe da UTAT, José Mario, Arinos, Marcelo, Gamboa, Carlos Nakaguishi, Carlos Ribas, Pasqualin e Nilson pelo apoio e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Faculdade Radial de Curitiba pelo apoio durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao amigo André Peixoto pelo auxílio na correção e sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Professor Dr. Sergio Berleze pelo apoio e discussões no desenvolvimento desta tese.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	X
LISTA DE SIGLAS	XVII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XX
TRABALHOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DA TESE DE DOUTORADO	XXI
1- INTRODUÇÃO	1
1.1 - UTILIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL NO SETOR ELÉTRICO	1
1.2 - HISTÓRICO DA BORRACHA	4
1.3 - A BORRACHA NATURAL	8
2- OBJETIVOS DO TRABALHO	13
3 - REVISÃO SOBRE DIELÉTRICOS	14
3.1 - POLARIZAÇÃO DE DIELÉTRICOS	14
3.2 - RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO	21
3.3 - RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA	26
3.4 - FUNÇÕES RESPOSTA	30
3.4.1 - FUNÇÃO RESPOSTA DE DISSADO E HILL	31
3.5 - MECANISMOS DE CONDUÇÃO	37
3.5.1 - CONDUTIVIDADE IÔNICA	38
3.5.2 - CONDUÇÃO ELETRÔNICA	40

3.5.3 – CONDUÇÃO POR IMPUREZAS	43
3.5.4 – CONDUÇÃO LIMITADA POR CARGA ESPACIAL	44
3.5.5 - EFEITO POOLE FRENKEL	47
3.5.7 – EMISSÃO SCHOTTKY	51
3.5.8 – EFEITO FOWLER-NORDHEIM	52
3.5.9 – CONDUÇÃO EM CAMPO ELÉTRICO ALTERNADO	53
3.6 – MODELOS DE ENVELHECIMENTO	58
3.6.1 – ENVELHECIMENTO TÉRMICO	58
3.6.2 – ENVELHECIMENTO ELÉTRICO	59

4 – PARTE EXPERIMENTAL **62**

4.1 – MATERIAIS UTILIZADOS	62
4.2 – EQUIPAMENTOS	63
4.2.1 – MOINHO	63
4.2.2 – FTIR	63
4.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	63
4.2.4 – ANÁLISE TERMO DINÂMICO MECÂNICA	64
4.2.5 – ENVELHECIMENTO DAS AMOSTRAS	64
4.2.6 – INSTRUMENTOS DE MEDIDAS ELÉTRICAS	65
4.2.7 – FONTES DE TENSÃO	65
4.2.8 – CÂMARA DE CRIOGENIA	68
4.2.9 – CONTROLADOR DE TEMPERATURA	68
4.2.10 – PRENSA HIDRÁULICA	69
4.2.11 – CUBA ACRÍLICA PARA ENSAIOS DE TENSÃO APLICADA	69
4.3– TÉCNICAS PADRÃO	71
4.3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	71
4.3.2 – ENVELHECIMENTO DAS AMOSTRAS	72
4.3.3 – FTIR	73
4.3.4 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	74
4.3.5 – ANÁLISE MECÂNICA	74
4.3.6 – TENSÃO ALTERNADA APLICADA E MEDIDA DE CORRENTE ELÉTRICA	74
4.3.7 – TENSÃO CONTÍNUA APLICADA E MEDIDA DE CORRENTE ELÉTRICA	76
4.3.8 – DESPOLARIZAÇÃO ISOTÉRMICA	77

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO **78**

5.1 – INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	78
5.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	83
5.3 – ANÁLISE MECÂNICA	87
5.4 – TENSÃO ALTERNADA E CORRENTE ELÉTRICA DE FUGA	90
5.5 – TENSÃO CONTÍNUA APLICADA E CORRENTE DE FUGA	97
5.6 – DESPOLARIZAÇÃO ISOTÉRMICA	131

5.7 - RESPOSTA DA CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO ISOTÉRMICA NO DOMÍNIO DE FREQUÊNCIA	151
6 - CONCLUSÕES	160
7 - TRABALHOS FUTUROS	162
8-REFERÊNCIAS	164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ferramentas usadas em serviço de linha viva. _____	1
Figura 2 - Captação do látex de uma seringueira . _____	8
Figura 3 - Unidade repetitiva do poliisopreno. _____	9
Figura 4 - Possível estrutura supramolecular da borracha natural. _____	10
Figura 5 - Possíveis tipos de combinação de entrecruzamento da borracha natural com enxofre. _____	12
Figura 6 - Ilustração do efeito de polarização de dielétricos devido à diferença de materiais ou impurezas. _____	17
Figura 7 - Ilustração das homocargas e heterocargas. _____	18
Figura 8 - Representação da faixa de frequências (Hz) de polarizabilidade. _____	19
Figura 9 - Ilustração dos mecanismos de polarização. _____	20
Figura 10 - Modelo dos domínios de dipolos. _____	32
Figura 11 - Esquema de bandas para os polímeros. _____	41
Figura 12 - Diagrama da densidade de corrente em função da tensão. _____	46
Figura 13 - Diagrama esquemático mostrando os estados localizados de um material não cristalino. _____	49
Figura 14 - Gráfico da corrente elétrica RMS em função da tensão elétrica RMS, aplicada sobre um material isolante. _____	55
Figura 15 - Gráfico ilustrativo da curva de ionização. _____	57
Figura 16 - Arranjo desenvolvido para o envelhecimento das amostras em campo elétrico alternado e contínuo. _____	64
Figura 17 - Vista do transformador Biddle usado nos experimentos de tensão RMS aplicada.. _____	66
Figura 18 - Vista da fonte de DC usada nos experimentos. _____	66
Figura 19 - A esquerda, vista do gerador de harmônicos Califórnia e a direita vista do transformador de potencial usados no envelhecimento em campo elétrico AC das amostras. _____	67
Figura 20 - Vista da câmara de criogenia para experimentos de corrente de despolarização, onde se tem necessidade de controle de temperatura e pressão. _____	68
Figura 21 - Cuba confeccionada em acrílico. _____	70
Figura 22 - Diagrama do sistema montado e utilizado para as medidas de tensão AC. _____	75
Figura 23 - Diagrama do sistema montado para ensaio de tensão DC. _____	76

Figura 24 - Diagrama ilustrativo do processo de polarização e despolarização isotérmica das amostras.	77
Figura 25 - Esquema demonstrando o conjunto usado para os ensaios de polarização e despolarização isotérmica.	77
Figura 26 - Ligações moleculares presentes na estrutura da borracha natural.	78
Figura 27 - Índices relativos de ácidos carboxílicos a esquerda e índice relativo de ésteres a direita das amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC.	79
Figura 28 - Índices relativos de <i>trans</i> a esquerda e índice relativo de vinilideno a direita para amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC.	79
Figura 29 - Índices relativos de <i>cis</i> das amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC.	79
Figura 30 - Em todas as figuras R, R' e R'' representam continuação das cadeias moleculares.	82
Figura 31- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas a 40 °C.	84
Figura 32- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas a 70 °C.	84
Figura 33 - Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas a 100 °C.	85
Figura 34- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC.	85
Figura 35- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC.	86
Figura 36- A esquerda escoamento das amostras envelhecidas a 40 °C e a direita o escoamento das amostras envelhecidas a 70 °C.	87
Figura 37 - A esquerda escoamento das amostras envelhecidas a 100 °C e a direita o escoamento das amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC.	88
Figura 38 - Valores dos escoamentos a 22 °C das amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC em função do tempo de envelhecimento.	88
Figura 39 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida a 40 °C.	90
Figura 40 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida a 70 °C.	91
Figura 41 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida a 100 °C..	91
Figura 42 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m.	92
Figura 43 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.	92
Figura 44 - Comportamento da razão β/α da curva corrente elétrica em função da tensão RMS, em função do tempo e forma de envelhecimento.	93
Figura 45 - Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas termicamente a 40 °C.	97

Figura 46 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas termicamente a 70 °C. _____	98
Figura 47 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas termicamente a 100 °C. _____	98
Figura 48 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m. _____	99
Figura 49 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m. _____	99
Figura 50– Os gráficos de I a XXXII mostram o ajuste para os processos de condução ôhmico e iônico para baixo campo elétrico. _____	106
Figura 51 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 SET foi 2,81 e para a amostra A5 40 48 foi 2,75. _____	107
Figura 52 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 40 70 foi 2,64 e para a amostra A5 40 312 foi 2,21. _____	108
Figura 53 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 70 48 foi 2,66 e para a amostra A5 70 70 foi 2,64. _____	108
Figura 54 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 70 312 foi 2,46 e para a amostra A5 100 48 foi 2,70. _____	108
Figura 55 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 100 70 foi 2,65 e para a amostra A5 100 312 foi 2,70. _____	109
Figura 56 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 EAC 6 foi 2,80 e para a amostra A5 EAC 24 foi 2,87. _____	109
Figura 57 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 EAC 168 foi 2,99 e para a amostra A5 EDC 6 foi 2,80. _____	109
Figura 58 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 EDC 24 foi 2,87 e para a amostra A5 EDC 168 foi 2,88. _____	110
Figura 59 – Valores da permissividade elétrica da borracha natural, obtidos pelo efeito Schottky, em função da forma de envelhecimento e tempo de envelhecimento. _____	110
Figura 60– De (I) a (XVI) ajuste do modelo SCLC aos dados experimentais da amostra de borracha natural. _____	114

Figura 61 – Dependência entre a tensão de transição com o tempo e a temperatura de envelhecimento a esquerda, e com relação ao tempo e forma do campo elétrico a direita.	115
Figura 62 – Dependência entre a mobilidade dos portadores de carga para a tensão de transição.	115
Figura 63– De (I) a (XVI) ajuste dos dados experimentais à função de Poole-Frenkel.	120
Figura 64 – Valores da permissividade elétrica relativa das amostras em função da forma e tempo de envelhecimento.	121
Figura 65 – De (I) a (XXXII) ajuste dos resultados experimentais para os casos de <i>hopping</i> .	127
Figura 66 – Valor de B (que possui dependência inversa em relação à densidade de estados de Fermi, e direta com a probabilidade de tunelamento) em função da forma de envelhecimento e tempo de envelhecimento.	128
Figura 67 - A esquerda, a função resposta esperada para um único tipo de <i>cluster</i> , e a direita a resposta da hipótese assumida considerando dois <i>clusters</i> que respondem simultaneamente na corrente elétrica de despolarização em frequências e tempos diferentes.	132
Figura 68 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas a 40 °C.	135
Figura 69 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas a 70 °C.	135
Figura 70 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas a 100 °C.	136
Figura 71 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.	136
Figura 72 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 envelhecida em campo elétrico AC 3 kHz de intensidade 3,5 MV/m.	137
Figura 73 - Evolução do índice n e m do <i>cluster</i> 1 das amostras envelhecidas termicamente	139
Figura 74 - Evolução do índice n e m do <i>cluster</i> 2 das amostras envelhecidas termicamente.	140
Figura 75 – Evolução dos índices n e m para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC.	141
Figura 76: Despolarização isotérmica da amostra de poliisopreno sintético Kraton TM IR 401 e da amostra de goma de látex SVR CV 60.	144
Figura 77 - Representação esquemática da molécula linear da borracha natural.	145
Figura 78 – Ajuste dos dados experimentais do poliisopreno sintético com duas funções de Dissado e Hill.	146
Figura 79 – Modelo proposto de estrutura supramolecular da borracha natural	148
Figura 80 – Possíveis estruturas dos clusters da borracha natural.	149

Figura 81 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida a 40 °C.	152
Figura 82 - Diagrama de ϵ' em função de ϵ'' das amostras envelhecidas a 40 °C.	152
Figura 83 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida a 70 °C.	153
Figura 84 - Diagrama de ϵ' em função de ϵ'' das amostras envelhecidas a 70 °C.	153
Figura 85 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida a 100 °C.	154
Figura 86 - Diagrama de ϵ' em função de ϵ'' das amostras envelhecidas a 100 °C.	154
Figura 87 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida sob campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m a 3 kHz.	155
Figura 88 - Gráfico de ϵ' em função de ϵ'' , para a amostra envelhecida sob campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m a 3 kHz.	155
Figura 89 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida sob campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.	156
Figura 90 - Gráfico de ϵ' em função de ϵ'' , para a amostra envelhecida sob campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação usada na confecção das amostras de borracha natural	62
Tabela 2 - Descrição e código das amostras em função do processo de envelhecimento, tempo e temperatura	72
Tabela 3 - Descrição e código das amostras em função do processo de envelhecimento, tempo e campo elétrico AC e DC	73
Tabela 4 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida a 40 °C.	137
Tabela 5 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida a 70 °C.	137
Tabela 6 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida a 100 °C.	138
Tabela 7 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida em campo elétrico AC, intensidade 3,5 MV/m.	138
Tabela 8 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida em campo elétrico DC de 3 kHz, intensidade 5 MV/m.	138

LISTA DE SÍMBOLOS

q - carga elétrica ; pp 13, 46, 49, 50, 51, 58, 99

l - distância entre duas cargas elétricas; p 13

μ - momento de dipolo induzido; p 13

\vec{E} - campo elétrico local; pp 13, 14

α - polarizabilidade dependente da natureza das ligações químicas moleculares e atômicas; p 13

\vec{P} - vetor polarização dielétrica; pp 13, 14

$\chi(E)$ - susceptibilidade elétrica dependente do campo elétrico; pp 13, 14

ε_0 - permissividade elétrica do vácuo; pp 13, 14, 20, 24, 25, 26, 43, 46, 49, 52, 110, 133

χ - susceptibilidade elétrica do material; p 14

ε_r - permissividade relativa ou constante dielétrica do material; pp 14, 43, 46, 49, 52, 54, 110

P_e - polarização eletrônica; p 14

N_e - população de átomos; p 14

α_e - polarizabilidade eletrônica; p 14

E_l - campo elétrico local no dipolo; p 14

P_a - polarização atômica; p 15

N_a - população atômica; p 15

α_a - polarizabilidade atômica; p 15

P_d - polarização dipolar; p 15

N_d - população de dipolos; p 15

α_d - polarizabilidade dipolar; p 15

p - momento dipolar da molécula; p 15

k - constante de Boltzmann; pp 15, 37, 41, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 99, 120, 121

T - temperatura em Kelvin; pp 15, 37, 41, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 57, 99, 106, 120, 121

τ - tempo de relaxação do sistema; pp 16, 28, 29

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ - permissividades relativas; p 16

σ_1, σ_2 - condutividades elétricas dos materiais 1 e 2; p 16

d_1, d_2 - espessuras dos materiais; p 16

A - área das placas de um capacitor plano; pp 26, 27, 52

d - distância de separação entre as placas de um capacitor; pp 26, 27, 52, 54

\vec{D} - vetor indução elétrica ou vetor deslocamento elétrico; p 20

\vec{E} - vetor campo elétrico; p 20

$\vec{E}(t)$ - vetor campo elétrico dependente do tempo; pp 20, 21, 22, 23

$\vec{D}(t)$ - vetor deslocamento elétrico ou indução elétrica; pp 20, 21, 22, 23, 24

Q - carga total do capacitor; p 20

U_0 - valor da tensão elétrica aplicada sobre o material (degrau); pp 23, 132, 133

\vec{P} - vetor polarização; p 20

$\vec{P}(t)$ - vetor polarização elétrica dependente do tempo; p 21

$P_L(t)$ - polarização lenta; pp 21, 22

$P_I(t)$ - polarização rápida (instantânea); pp 21, 22

$f(t - \tau)$ - função resposta ao impulso para a polarização, chamada de função relaxação dielétrica; pp 21, 22, 23

$f(\tau)$ - função resposta de atraso; p 22

$E(t - \tau)$ - impulso elétrico aplicada; p 22

$E(\tau)$ - campo elétrico no instante de atraso; pp 21, 22, 26
 ε_{∞} - permissividade elétrica em alta frequência; p 23
 σ - condutividade elétrica pura que representa o movimento de cargas livres não envolvida na polarização; p 23
 $J(t)$ - densidade de corrente elétrica total; p 23
 R - resistência elétrica da amostra; p 23
 C_0 - capacitância geométrica da amostra; pp 23, 26, 27, 52, 54, 132
 $U(t)$ - função degrau de tensão; p 23
 $S(t)$ - função degrau de Heaviside; p 23
 $\delta(t)$ - função delta de Dirac; p 23
 $i_d(t)$ - corrente de despolarização; p 23
 $f(t)$ - função resposta da amostra; pp 22, 23, 28, 34, 132, 133
 \mathfrak{F} - operador para a transformada de Fourier; p 24
 ω - frequência angular dada por $2\pi f$; pp 24, 25, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34, 52, 148
 f - frequência circular dada em Hz; pp 52, 54
 $\tilde{J}(\omega)$ - densidade de corrente elétrica dependente da frequência; pp 24, 25
 $\tilde{\chi}''(\omega)$ - perdas dielétricas; pp 24, 30, 31, 32, 34
 $\varepsilon(\omega)$ - permissividade elétrica dependente da frequência; pp 24, 25
 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ - permissividade efetiva medida pelo instrumento; p 25
 \wp - valor principal de Cauchy da integral; p 26
 ε_{∞} - permissividade em altas frequências; pp 22, 23, 26
 $C'(\omega)$ - parte real da capacitância; p 27
 $C''(\omega)$ - componente das perdas dielétricas; p 27
 $\tan \delta$ - perdas dielétricas; p 27

α - constante que pode assumir os valores $0 < \alpha < 1$ (Curie-Hopkinson-von Schweidler); p 28

ω_p - ponto em que ocorre o máximo das perdas dielétricas; pp 31, 34, 133, 148

${}_2F_1$ - função hipergeométrica gaussiana; pp 31, 33, 148

$\chi'(\omega)$ - componente real da susceptibilidade elétrica; pp 32, 34

$\chi''(\omega)$ - componente de perdas da susceptibilidade elétrica; pp 33, 148

σ_{DC} - condutividade elétrica independente da frequência; p 32

ω_c - frequência crítica na qual ocorre a transição para o processo QDC; pp 33, 34

p - índice associado a troca efetiva de carga entre *clusters*, descreve a variedade de *clusters* existente na matéria; pp 33, 34

${}_1F_1$ - função hipergeométrica confluyente; pp 34, 132

q - carga elétrica do íon; p 37

a - distância entre as posições vizinhas de salto do íon; p 37

T_0 - parâmetro dependente da densidade de estados de Fermi e da quantidade de dimensões em que se estuda o material; pp 41, 42

$N(E_f)$ - densidade de estados do nível de Fermi; pp 41, 48, 121

α - inverso do número de dimensões em que se estuda o material; p 41

a - parâmetro que depende da quantidade de dimensões onde se faz o estudo do material; p 41

ρ - resistividade elétrica do material; p 42

ρ_0 - fator pré exponencial da lei de Mott; p 42

θ - razão entre os elétrons na banda de condução e banda de valência nos *traps*; p 43

μ - mobilidade dos portadores de carga; pp 43, 110

V_a - tensão aplicada; p 43

d - espessura do isolante; pp 43, 110

ϕ - altura da barreira de potencial; pp 45, 50, 120

A - constante de Richard-Dushman ($A = 1,2 \cdot 10^6$ A/m²K) ; p 49

h - constante de Plank; pp 50, 51

m - massa do elétron; p 50

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ - pp 50, 51

E_c - nível de energia crítico; p 41

E_f - energia do nível de Fermi; pp 41, 51

n - número de íons; p 120

$N(E)$ - densidade de estados; p 47

$\mu(E)$ - mobilidade de portadores nos estados; p 47

Φ - função trabalho metal-isolante; p 51

A - constante de proporcionalidade; pp 48, 51

α - valor característico para a distribuição de Weibbul; pp 48, 121

RC - circuito elétrico formado por resistor e capacitor; p 51

$I_{capacitiva}$ - componente capacitiva da corrente elétrica no circuito RC; pp 52, 54

$I_{resistiva}$ - componente resistiva da corrente elétrica no circuito RC; pp 52, 54

Z_1 e Z_2 - Impedâncias do circuito; p 53

U_{ion} - tensão de ionização; p 54

$L(T)$ - tempo para a ruptura do material; p 57

T - temperatura absoluta; p 57

A, B - constantes determinadas experimentalmente; p 57

$L(E)$ - tempo para a ruptura do material; pp 57, 58

k, n, A, B - constantes determinadas experimentalmente; pp 57, 58

N_A - número de novas armadilhas criadas; p 58

J_0 - corrente de condução quase-DC; p 58

t - tempo de vida do material; p 58

$N_A(\text{crítico})$ - número de armadilhas crítico; p 58

A, B - constantes que dependem da estrutura química do material; p 59

I - corrente elétrica medida no experimento de tensão AC; pp 52, 54, 92

α - coeficiente angular da reta ajustada para valores inferiores a tensão de ionização ou transição; p 92

β - coeficiente angular da reta ajustada para valores superiores a tensão de ionização ou transição; p 92

A, B - coeficientes lineares dos ajustes das retas no experimento de tensão AC; p 92

J - densidade de corrente elétrica; pp 37, 43, 46, 48, 49, 50, 96, 99, 106, 110, 113, 116, 120, 121

Ψ - fator que depende da densidade de estados disponíveis para a condução; p 99

X - constante para a condução iônica dada por $X = \frac{q^2 a^2 \nu_0(T) N}{kT}$ sendo N

concentração de formação de sítios para saltos iônicos, ν_0 a frequência de escape dos íons; p 99

ΔE_c - nível de energia de *trap*; p 99

σ - coeficiente do termo linear da equação do SCLC; p 110

α - coeficiente do termo quadrático da equação do SCLC; p 110

β - coeficiente do termo dependente da lei de potência da equação do SCLC; p 110

λ - coeficiente dependente da temperatura característica T_c ; pp 110

T_c - Temperatura característica; p 110

e - carga elétrica do íon; p 120

a - distância de salto do íon; p 120

ν - frequência de salto do íon; p 120

n - Representa o grau médio de ordem do *cluster*, onde *clusters* com alto grau de ordem apresentam valor de n tendendo a unidade, e *clusters* com alto grau de

desordem apresentam valor de n tendendo a zero. Está associado à interação dipolar dentro do *cluster*; pp 133, 148

m - Representa o grau de ordem estrutural média dos domínios. Domínios são regiões formadas por *clusters*. Assim valores de m tendendo a zero, indicam alto grau de ordem estrutural a longo alcance (domínios com alto grau de regularidade, muito semelhantes), e valores de m tendendo a 1 representam uma variedade ampla de domínios (domínios quase que totalmente diferentes), ou seja, baixo grau de ordem de longo alcance. Esta associado à interação dipolar entre os dipolos que se encontram na interface de dois domínios diferentes; pp 133, 148

n_1 - índice n para a *cluster* 1; pp 133, 134, 135; 139; 140

n_2 - índice n para a *cluster* 2; pp 133, 134, 135, 138, 140, 141, 142

m_1 - índice m para a *cluster* 1; pp 133, 134; 135, 138, 140, 146

m_2 - índice m para a *cluster* 1; pp 133, 134, 135, 138, 139, 140, 141, 142

ω_{p_1} - frequência máxima de relaxação do *cluster* 1; p 133

ω_{p_2} - frequência máxima de relaxação do *cluster* 2; p 133

ϕ_1 - coeficiente da função de Dissado e Hill para o *cluster* 1; p 133

ϕ_2 - coeficiente da função de Dissado e Hill para o *cluster* 2; p 133

LISTA DE SIGLAS

AC – corrente elétrica alternada

A5 100 312 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 100 °C durante 312 h

A5 100 48 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 100 °C durante 48 h

A5 100 70 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 100 °C durante 70 h

A5 40 312 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 40 °C durante 312 h

A5 40 48 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 40 °C durante 48 h

A5 40 70 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 40 °C durante 70 h

A5 70 312 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 70 °C durante 312 h

A5 70 48 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 70 °C durante 48 h

A5 70 70 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida termicamente a 70 °C durante 70 h

A5 EAC 168 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m e frequência 3 kHz durante 168 h

A5 EAC 24 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m e frequência 3 kHz durante 24 h

A5 EAC 6 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m e frequência 3 kHz durante 6 h

A5 EDC 168 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m durante 168 h

A5 EDC 24 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m durante 24 h

A5 EDC 6 - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo envelhecida em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m durante 6 h

A5 SET - Amostra confeccionada em borracha natural com 5 partes de negro de fumo sem envelhecimento térmico ou elétrico

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ajuste DH - Ajuste à função de Dissado-Hill modificada para dois tipos de clusters

ASTM - American Society for Testing and Materials

BNC - tipo de conexão usada para equipamentos onde se tem o condutor central blindado evitando interferências sobre as medidas

COPEL - Companhia Paranaense de Energia

DC - corrente elétrica contínua

DMTA - Análise Termo Dinâmico Mecânica

EUA - Estados Unidos da América

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

IEC - International Electrotechnical Commission

LFD - Low Frequency Dispersion

pH - O pH ou potencial de hidrogênio iônico é um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio qualquer

QDC - Quasi-DC Conduction

RMS - valor de tensão dada pela razão entre a tensão pico-a-pico e raiz quadrada de dois, supondo uma tensão senoidal.

SBR - borracha de butadieno-estireno

SET - Amostra sem envelhecimento térmico ou elétrico

TP - transformador de potencial

RESUMO

A borracha natural é amplamente utilizada no setor elétrico principalmente para a confecção de ferramentas usadas no serviço em linha viva. Luvas, mangas e mantas isolantes são exemplos destas ferramentas. A sua utilização garante a segurança dos eletricitas que executam tal serviço. Estas ferramentas devem periodicamente ser ensaiadas a fim de verificar suas propriedades de isolamento elétrico. Os ensaios nestas ferramentas podem ser realizados em tensão AC 60 Hz ou tensão DC, sendo que estes as submetem a um esforço muito intenso.

Com o objetivo de se avaliar as propriedades elétricas destas ferramentas e compreender como se comportam eletricamente, desenvolveu-se este trabalho.

São apresentados os resultados obtidos com as técnicas da aplicação de tensão RMS e medida de corrente elétrica RMS das amostras, tensão DC e corrente elétrica DC e a técnica da corrente de despolarização isotérmica, onde é proposta uma hipótese de modelo de função resposta dielétrica para a borracha natural. Este modelo é baseado na teoria de Dissado e Hill, que conduz a um modelo de borracha natural composta por dois tipos de *clusters*.

ABSTRACT

Natural rubber is widely used in the electrical sector mostly for manufacturing tools used in live line services. Gloves, sleeves and insulator blankets are examples of these tools. Their use guarantees safety for electricians who perform such services. These tools must be periodically tested in order to verify their electrical insulation properties. The testing in tools can be performed with AC voltage 60 Hz or DC voltage which submits them to very intense stress.

This work was developed with the objective of evaluating the electrical properties the tools and understanding how they behave electrically.

The results obtained with the techniques the RMS voltage application and RMS electrical current measure of the samples, DC voltage and DC electrical current and the technique of isothermal depolarization current, are show. A model hypothesis of dielectric answer function for the natural rubber is proposed.

This model is based on Dissado and Hill's Theory, which leads to a model of natural rubber composed by two clusters types.

TRABALHOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DA TESE DE DOUTORADO

1. Ribeiro. H.N.S; Kowalski. E.L. **Avaliação da Qualidade de Luvas Isolantes de Borracha Natural Através de Medidas de Corrente de Fuga.** Anais da Evinci 2004.
2. Coimbra.O; Kowalski.E.L **Estudo dos Mecanismos de Condução na Borracha Natural Através do Breakdown.** Anais da Evinci 2004.
3. Mueller.S; Kowalski.E.L. **Estudo da Cinética de Migração de Cargas à Superfície da Borracha Natural Vulcanizada a Diferentes Temperaturas e Tempos de Vulcanização, Através de Medida da Resistividade Superficial e Volumétrica.** Anais da Evinci 2003.
4. Kowalski E. L et al. **Study of Electrical Conduction Mechanisms of the Natural Rubber through Isothermal Current Depolarization's.** ISE-12 - 2005. 12th Proceedings of the International Symposium on Electrets. pp: 336 – 339, September 2005.
5. Kowalski E. L et al. **Natural Rubber Electrical Conduction Mechanism under High and Low Electrical Field.** ISE-12 - 2005. 12th Proceedings of the International Symposium on Electrets. Pp: 333 - 335, September 2005.
6. R. F. Cossiello, E. Kowalski et al. **Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH-PPV.** Macromolecules. November 2004.
7. Kowalski, E.L.; Ruvolo-Filho, A.; Robert, R. **TSDC characterization of LDPE/carbon black composites.** Properties and Applications of Dielectric

Materials, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on Dielectric in Insulators ,v. 3 pp: 1055 – 1056, June 2003

8. Kowalski, E.L.; de Oliveira, S.M.; de Souza, G.P.; Tomioka, J.; Moares e Silva, J.M.; Ruvolo-Filho, A.; Robert, R. **Dielectric spectroscopy on natural rubber flatted sample with different temperature and time of vulcanization**. Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on Dielectric in Insulators,v. 2 pp:522 - 523 , June 2003.

9. E.L. Kowalski et al. **Ensaio em Ferramentas para Manutenção em Linha Viva**. II Congreso Internacional sobre "Trabajos con Tensión y Seguridad en Transmisión y Distribución de Energía Eléctrica", Rosario, Provincia de Santa Fe, República da Argentina, 5 al 8 de Abril de 2005.

10. E.L.Kowalski et al. **Novo Método Proposto para Ensaio em Mangas Isolantes**. Revista Espaço Energia vol 2 ,2005.

11. Cossiello, E. Kowalski, P. C. Rodrigues, L. Akcelrud, A. C. Bloise, E. R. deAzevedo, T. J. Bonagamba and T. D. Z. Atvars. **Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV**, R. F. Gordon Research Conference on Chemistry of Electronic Materials, Connecticut College, New London, USA, 17-22/07/2005.

12. E. L.Kowalski, René Robert; et all. **Elastômeros Empregados em Ferramentas de Linha Viva**. Anais do I CITENEL. Brasília, 2003.

13. E.L.Kowalski; René Robert, et all. **Ensaio em Ferramentas de Linha Viva**. Anais do III CITENEL. Florianópolis, 2005.

Trabalhos Submetidos a Revistas ou Congressos.

1. Kowalski E. L; Renê Robert; **Thermally Stimulated Depolarization Current in LDPE Composites** – IEEE (Trabalho em revisão)
2. Kowalski E. L; Renê Robert; Swinka Filho.V and Teixeira Jr. J. A. **The New Method Proposed for Testing in Insulating Sleeves.** Power Delivery (Trabalho submetido em 2005 e no aguardo de resposta)
3. Kowalski E. L; Renê Robert; Swinka Filho.V. **Isothermal Depolarization Current in Natural Rubber.** (Trabalho submetido em 2005 e no aguardo de resposta)

Prêmios Internacionais

1. O trabalho intitulado **ENSAIOS EM FERRAMENTAS PARA MANUTENÇÃO EM LINHA VIVA** apresentado por Edemir Luiz Kowalski foi premiado no II Congresso Internacional sobre **Trabajos com Tension y Seguridad em Transmisión y Distribución de Energia Eléctrica** em Rosário, Província de Santa Fé, República Argentina em abril de 2005.

Trabalhos Técnicos Desenvolvidos Durante a Tese.

A presente tese de doutorado, além de apresentar o desenvolvimento científico no campo dos dielétricos, teve papel importante na questão de ensaios de ferramentas usadas no serviço em linha viva.

Apresentou-se uma nova metodologia e técnica de ensaio em mangas isolantes de borracha natural, sendo esta inédita. Também foram apresentadas sugestões e melhorias nos ensaios em ferramentas para linha viva.

Um laboratório móvel para ensaios em ferramentas de linha viva foi desenvolvido, com o objetivo de criar um banco de dados e histórico para as ferramentas, com o qual pretende-se avaliar o desempenho destas ferramentas, e talvez num futuro ter-se um modelo que explique o envelhecimento ou degradação destas ferramentas. Este trabalho será desenvolvido juntamente com a COPEL.

1- INTRODUÇÃO

1.1 - Utilização da Borracha Natural no Setor Elétrico

A borracha natural é amplamente utilizada no setor elétrico, principalmente na confecção de materiais usados em ferramentas para trabalho em linha viva, tais como luvas, mangas, mantas e isolamento de ferramentas, como pode ser visto na figura 1, entre outros [1-7].

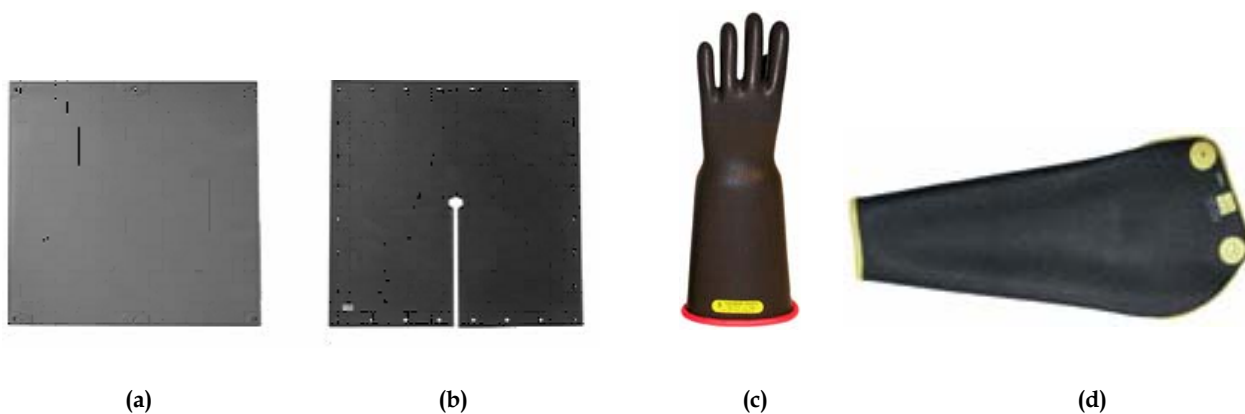


Figura 1 – Ferramentas usadas em serviço de linha viva. Em (a) e (b) lençóis isolantes, (c) luva isolante e (d) manga isolante. Este ferramental é dividido em cinco classes de isolamento onde a menor classe de isolamento é 500 V e a maior classe de isolamento é 40 000 V. A principal diferença entre as classes de isolamento é a espessura da ferramenta.

A utilização destes materiais pelos eletricitistas, a forma de armazenamento, o tempo de uso e a exposição ao meio ambiente provocam o envelhecimento do material, alterando as propriedades isolantes da ferramenta, bem como suas propriedades mecânicas. Este envelhecimento e a degradação podem colocar em risco a vida do trabalhador de linha viva.

Atualmente, a avaliação periódica das propriedades de isolamento destas ferramentas é realizada por meio de ensaios elétricos normalizados pela ABNT[1,2], e normas estrangeiras como a ASTM e IEC [4-9].

Os ensaios realizados são qualitativos, ou seja, o material é aprovado ou não, por meio de medida de corrente elétrica de fuga e ensaio de tensão aplicada podendo ser realizado em tensão contínua ou alternada. Com relação ao ensaio, surge o primeiro questionamento: até que ponto o ensaio que está sendo realizado afeta as propriedades de isolamento do material, através de envelhecimento ou degradação?

Nestes ensaios, por exemplo, uma ferramenta utilizada na manutenção de linha viva em redes de distribuição de 13,8 kV entre fase e fase, onde o potencial fase-terra a que o trabalhador fica sujeito é de aproximadamente 8 kV, é testada pela norma em uma tensão de 20 kV AC ou 35 kV DC [1, 4]. Seguramente, o material é submetido a um *stress* elétrico considerável, o que provavelmente faz com que o material ensaiado não possua as mesmas condições que possuía antes do ensaio. A segunda questão que surge é com relação à forma da tensão utilizada. Qual das duas formas de tensão avalia o isolamento elétrico do material produzindo a menor degradação?

Em experiência colhida na COPEL, percebe-se que considerável quantidade de ferramentas é reprovada em ensaio de recebimento de material, ou seja, ferramentas que ainda não foram utilizadas e em ensaios de rotina de ferramentas retiradas de almoxarifados. Neste tocante, deve-se questionar a formulação e o

processo de fabricação do material e eletrodos utilizados nos ensaios (efeitos dos eletrodos), bem como sua exposição ao meio onde está armazenado.

Sabe-se que as condições de fabricação de um material isolante, a matéria prima, bem como sua formulação química, interferem em suas propriedades dielétricas e mecânicas futuras. Portanto, conhecendo-se o processo de fabricação e sua constituição química, pode-se estudar como estas características interferem sobre as propriedades futuras do material [10]. Com relação às condições de armazenamento do material, deve-se compreender quais fatores ambientais presentes podem provocar o envelhecimento ou degradação do material, e o quanto estes afetam as propriedades de isolamento. Também seria de extrema importância determinar-se o tempo de vida útil do material, em condições normais de utilização e conservação.

1.2 – Histórico da Borracha

A borracha já era utilizada pelos povos indígenas da América antes da chegada de Cristóvão Colombo neste continente em 1492. Eles retiravam o látex das árvores de seringueiras e o secavam no calor de fogueiras. Há relatos de que além de bolas de látex eram fabricadas botas que se degradavam ao longo do dia [11].

O primeiro estudo científico sobre a borracha natural foi realizado por Charles de la Condamine, que a conheceu em 1735 durante uma viagem ao Peru. Neste estudo, em uma das viagens a América, conheceu o engenheiro francês Fresnau, que havia concluído que a borracha natural nada mais era do que “uma espécie de óleo resinoso condensado”[12].

A primeira aplicação da borracha foi sua utilização em apagadores na Inglaterra, onde passou a ser popularmente conhecida pelo nome de "India Rubber" (raspador da Índia). A palavra borracha teve sua origem numa das primeiras aplicações úteis deste produto, dada pelos portugueses, quando foi utilizada para a fabricação de botijas, em substituição às borrachas de couro então usadas pelos portugueses no transporte de vinhos[12].

Macquer, pela primeira vez, indicou o modo de fabricação de tubos flexíveis de borracha. Em 1820 um industrial inglês, Nadier, fabricou fios de borracha e procurou utilizá-los em acessórios de vestuário. Por essa época começou a reinar na América a febre da borracha [11].

Em 1832 foi criada a fábrica de Rosburg em Washington nos EUA. Infelizmente, as alterações que os artefatos de borracha natural não vulcanizada sofriam sob a influência do frio, tornando-se quebradiços, e o inconveniente de aderirem-se uns

aos outros se ficassem expostos aos raios de sol, desinteressaram os consumidores. Após tentar desenvolver por longo tempo um processo para o melhoramento das qualidades da borracha (incorporação de ácido nítrico, por exemplo), em 1840 Goodyear descobriu “acidentalmente” a vulcanização[11].

Em 1815, Hancock associado a Mac Intosh tornou-se um dos maiores fabricantes do Reino Unido, fabricando um colchão de borracha e as famosas capas impermeáveis "mac intosh". Além disso, havia descoberto e realizava industrialmente o corte, a laminação e a prensagem da borracha. Tinha verificado a importância do calor na prensagem e construído uma máquina para este fim. Mac Intosh descobriu o emprego da benzina como solvente e Hancock preconizou a prévia "mastigação" e aquecimento, para obter uma perfeita dissolução da borracha. Hancock descobriu também a fabricação de bolas elásticas. Por fim, Hancock, em 1842, de posse da borracha vulcanizada de Goodyear, procurou e encontrou o segredo da vulcanização, fazendo enorme fortuna[11,12]. Em 1845 R.W. Thomson inventou o pneumático, a câmara de ar e até a banda de rodagem ferrada[11]. Em 1850 fabricavam-se brinquedos de borracha, bolas ocas e maciças (para golfe e tênis). A invenção do velocípede por Michaux, em 1869, conduziu à invenção da borracha maciça, depois da borracha oca e, por último, à reinvenção do pneu, pois a invenção de Thomson havia caído no esquecimento. Payen estudou as propriedades físicas da borracha, do mesmo modo que Graham, Wiesner e Gérard[11,12].

Finalmente, Bouchardt realizou a polimerização do isopreno, entre 1879 e 1882, obtendo produtos de propriedades semelhantes à borracha. O primeiro pneumático para bicicleta data de 1830. Em 1895 Michelin teve a idéia audaciosa de adaptar o pneu ao automóvel até então utilizado somente em velocípedes.

Desde então a borracha passou a ocupar um lugar preponderante no mercado mundial[12].

Os russos e os alemães foram os pioneiros nos trabalhos de síntese da borracha. Mas os produtos obtidos não suportaram a concorrência da borracha natural. Somente com a Primeira Guerra Mundial a Alemanha, premida pelas circunstâncias, teve de desenvolver a industrialização de seu produto sintético. Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas, ou elastômeros, no mundo[11].

A importância que ganhou a indústria da borracha desde seu surgimento e o papel decisivo que assumiu para a civilização moderna, despertou o interesse pela descoberta da sua composição química e síntese. A indústria de pneumáticos via nas pesquisas a possibilidade de se tornar independente das plantações mundiais de borracha natural. O declínio da produção de borracha natural no Brasil coincide com o período da Primeira Guerra Mundial (1914-1918) e com a necessidade de se obter produto mais barato, com suprimento mais seguro para a fabricação de pneus. A pressão decorrente da tomada das plantações asiáticas pelos japoneses levou ao desenvolvimento de uma borracha que, embora de estrutura diferente da natural, satisfazia extraordinariamente a alta demanda requerida pelas tropas na época[11].

Foi assim que surgiu a GR-S, Buna S, Hycar OS ou SBR, um copolímero de estireno e butadieno. O produto desenvolvido era facilmente vulcanizável e acabou se transformando no carro-chefe da indústria da borracha mundial, apesar de suas propriedades não corresponderem a todas as qualidades da borracha natural. Mas o custo e as características principais foram determinantes para que se tornasse concorrente imbatível[13]. Apesar da borracha sintética já ser conhecida desde 1875, sua produção até este momento era cara e inexpressiva. Porém,

durante a Segunda Guerra Mundial os japoneses, desesperados para controlar a produção de borracha natural, assim como os aliados, tomaram a Malásia e as Índias Orientais Holandesas assumiram o controle de 95% do suprimento mundial do produto e mergulharam os EUA numa crise[13]. Nessas circunstâncias, foi emitida uma ordem a todos os químicos e engenheiros para que desenvolvessem uma indústria de borracha sintética. Em 1941, a produção total de borracha sintética era de pouco mais de oito mil toneladas, principalmente produtos que não serviam para a fabricação de pneus[11,13].

1.3 – A Borracha Natural

A borracha natural é um polímero obtido da seiva (látex) da seringueira *Euphorbiacea* e ao gênero *Hevea*. Para sua extração são feitos pequenos cortes superficiais no caule da árvore, através dos quais o látex é captado, como pode ser visto na figura 2. Por dia, de cada árvore pode-se retirar entre 50 e 100 g de seiva.



Figura 2 - Captação do látex de uma seringueira [14].

A composição do látex ocorre em média com 35% de hidrocarbonetos, destacando-se o metil-butadieno 1,3 (C_5H_8) comercialmente conhecido como isopreno, o monômero da borracha. O látex é praticamente neutro, com pH 7,0 a 7, 2, mas quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas o pH cai para 5,0 e sofre coagulação espontânea, formando o polímero que é a borracha, representada por $(C_5H_8)_n$, onde n é da ordem de 10.000 e apresenta massa molecular média de 600.000 a 950.000 g/mol. O látex possui, além dos hidrocarbonetos, outras substâncias tais como proteínas, lipídeos, aminoácidos e água entre outros[15]. A borracha assim obtida possui desvantagens como:

- i) estar misturada a outros materiais que não são borracha, o que a torna perecível e putrefável.

- ii) ser pegajosa e sensível à temperatura. Depois de sua coagulação e secagem, este material é aquecido e posteriormente processado com cargas e aditivos, transformando-se na borracha[16].

A estrutura química da borracha vem sendo estudada desde 1826, quando Faraday determinou a fórmula empírica do isopreno, e este composto foi, em seguida, identificado como um dos componentes principais dos produtos de pirólise da borracha. Devido a este fato, em 1875, Bouchardat sugeriu que a borracha natural fosse um polímero do isopreno. Assim, a borracha natural é definida como um polímero denominado de poliisopreno. Sua unidade repetitiva é mostrada na figura 3.

As unidades monoméricas do isopreno são ligadas através dos átomos de carbono (1 e 4) num arranjo cabeça-cauda, formando uma configuração *cis*. A regularidade micro-estrutural toma um importante papel sobre as propriedades da borracha natural, tais como elasticidade e deformação.

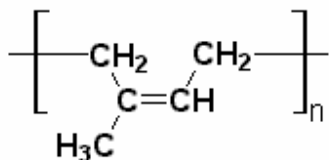


Figura 3 – Unidade repetitiva do poliisopreno.

Estudos mais recentes têm mostrado que a macromolécula da borracha natural é formada por uma cadeia com 2000 a 5000 unidades monoméricas de *cis* 1,4 poliisopreno e em suas terminações denominadas de α e ω , possuem lipídios e proteínas, respectivamente, onde a estrutura do látex seria como a representada na figura 4. Segundo Tanaka[15] os entrecruzamentos observados na borracha natural não formulada podem ser atribuídos às proteínas e lipídios.

Para obter-se uma borracha com propriedades ótimas dentro da aplicação desejada, após a coagulação e secagem seguida do aquecimento, deve-se proceder a mistura[16], que consiste na adição de cargas e aditivos e sua homogênea dispersão na matriz. As principais cargas e aditivos empregadas são o enxofre [17], óxido de zinco [18], estearina [19], aceleradores orgânicos [19], antiozonantes e anti-oxidantes [19], agentes de fluxo [10,20], plastificantes [10], esponjantes [10] e cargas minerais entre as quais destaca-se o negro de fumo [21-25].

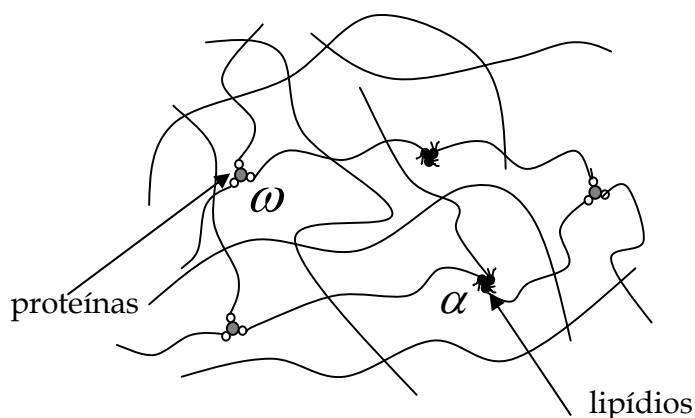


Figura 4 – Possível estrutura supramolecular da borracha natural não vulcanizada. Em torno de 5% a 7% das terminações de cadeias possuem proteínas e lipídios, responsáveis pelo entrecruzamento natural das cadeias moleculares. Deve-se observar que cerca de 93 a 95% das cadeias não possuem estes grupos terminais[15].

O processo de mistura é realizado por meio do misturador de cilindros aberto ou fechado (Banbury) onde variáveis como pressão, temperatura e tempo de mistura, bem como a ordem de adição das cargas e aditivos, influenciam sobre as propriedades finais do composto[10].

À mistura segue-se a conformação, onde por meio de moldes em processos contínuos quando extrusão, ou intermitente na termoprensagem, dá-se a forma final ao material. Um processo bastante empregado principalmente na indústria de

luvas é a dissolução do composto em solvente, onde a conformação passa a ser feita pela imersão dos moldes na solução de borracha, ou pela pintura.

O processo final é a vulcanização, que confere ao produto as características projetadas, podendo fazer parte da conformação como no caso da termoprensagem.

A palavra vulcanização, sugerida por Willian Brockedown, vem de vulcano (deus do fogo). Goodyear usava o termo cura [26]. Muitas sugestões foram feitas para definir o processo de vulcanização, porém, nenhuma é aceita unanimemente. Considera-se vulcanização como o processo de ligação por reações de entrecruzamento, entre as moléculas do polímero em três dimensões [27]. As técnicas usuais para realizar-se a vulcanização são através do enxofre [10,18], olefinas [18], óxidos metálicos[10], aminas polifuncionais [10], peróxidos [10,18] e radiação, entre outras [10,16,18]. O processo de vulcanização por enxofre entrecruza, de forma intramolecular ou intermolecular, as cadeias de poliisopreno por meio de pontes de enxofre que podem ser monossulfídicas, bisulfídicas ou polisulfídicas, como pode ser visto na figura 5 [28].

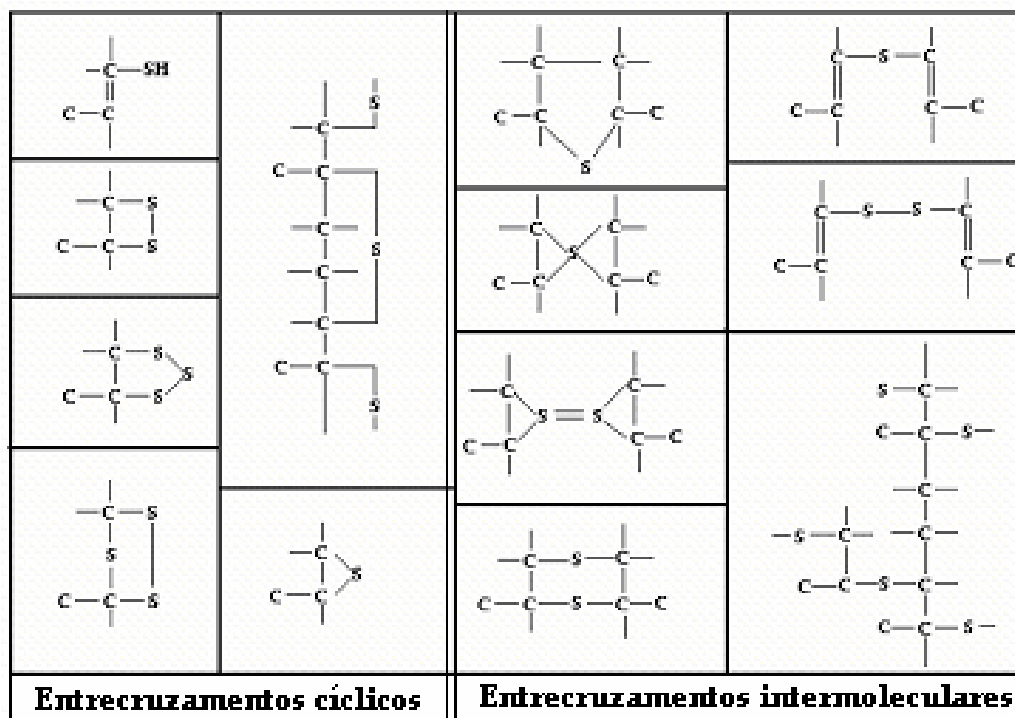


Figura 5 - Possíveis tipos de combinação de entrecruzamento da borracha natural com enxofre[28].

2- OBJETIVOS DO TRABALHO

Com esta tese de doutorado, pretende-se atingir os seguintes objetivos:

- i)* Avaliar a evolução dos parâmetros da corrente de despolarização isotérmica, usando o modelo de função resposta de Dissado e Hill em amostras de borracha natural, envelhecidas termicamente e em campos elétricos alternado e contínuo.
- ii)* Avaliar os possíveis mecanismos que contribuem no processo de condução da borracha natural envelhecida termicamente e em campo elétrico alternado e contínuo, através da medida de tensão contínua aplicada e respectiva corrente elétrica que flui pela amostra.
- iii)* Realizar um estudo dos efeitos do envelhecimento em amostras de borracha natural, através da técnica de tensão alternada aplicada e respectiva corrente elétrica alternada, avaliando assim o comportamento da curva da corrente elétrica associada às alterações sofridas pelo material.

3 – REVISÃO SOBRE DIELETRICOS

3.1 – Polarização de Dielétricos

Quando o material dielétrico está sujeito à ação de um campo elétrico, as distribuições de cargas moleculares e atômicas, inicialmente neutras, sofrem alterações em suas posições de equilíbrio, onde as cargas positivas e negativas de módulo q são separadas por uma distância l . O momento de dipolo induzido $\vec{\mu}$ é dado por [29]:

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (1)$$

Admite-se que estes momentos de dipolo induzidos $\vec{\mu}$ sejam proporcionais ao campo elétrico local:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

sendo \vec{E} o campo elétrico local e α a polarizabilidade, que depende da natureza das ligações químicas moleculares e atômicas.

A ação do campo elétrico sobre o material dielétrico pode originar dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes, criando no material uma polarização elétrica. Certos materiais apresentam uma polarização elétrica mesmo sem a ação do campo elétrico. Tais materiais são chamados de eletretos e ferroelétricos [30,31,32]. Para campos elétricos estáticos ou quase estáticos, pode-se

escrever o vetor polarização dielétrica \vec{P} como uma grandeza proporcional ao vetor campo elétrico \vec{E} [33]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi(E) \cdot \vec{E} \quad (3)$$

onde $\chi(E)$ é a susceptibilidade elétrica dependente do campo elétrico. Se o material dielétrico for linear, a equação 3 torna-se:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (4)$$

pois $\chi(E) = \chi = \text{constante}$, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e χ a susceptibilidade elétrica do material. Muitas vezes utiliza-se a permissividade relativa ou constante dielétrica do material ε_r , dada por:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (5)$$

Assim, a equação 3 pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \cdot (\varepsilon_r - 1) \quad (6)$$

Os mecanismos responsáveis pela polarização dos materiais dielétricos podem ser [34]:

- i) **polarização eletrônica (P_e):** É devida ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo e ocorre num intervalo de tempo inferior a 10^{-15}s . Este mecanismo é independente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$P_e = N_e \cdot \alpha_e \cdot E_l \quad (7)$$

onde N_e é a população de átomos, α_e é a polarizabilidade eletrônica e E_l o campo elétrico local no dipolo. A polarização eletrônica compõe a polarização rápida.

- ii) **polarização atômica (P_a) (iônica ou molecular):** É o resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula. Ocorre para intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} s, sendo praticamente independente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido pela equação:

$$P_a = N_a \cdot \alpha_a \cdot E_l \quad (8)$$

onde N_a é a população atômica e α_a é a polarizabilidade atômica. A polarização atômica também compõe a polarização rápida.

- iii) **polarização dipolar (P_d) (orientacional):** É formada pela orientação dos dipolos permanentes presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} s e que depende fortemente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$P_d = N_d \cdot \alpha_d \cdot E_l \quad (9)$$

onde N_d é a população de dipolos, α_d é a polarizabilidade dipolar, dada

por $\alpha_d = \frac{p^2}{3kT}$ sendo p o momento dipolar da molécula, k a constante

de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. A polarização orientacional faz parte da polarização lenta.

iv) **polarização interfacial (Efeito Maxwell-Wagner):** Surge nas descontinuidades de fases, materiais diferentes, vazios e impurezas. Devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões, ocorre a formação de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões. Esta forma de polarização contribui para a polarização lenta. O tempo de relaxação (τ) para um modelo simples pode ser obtido por:

$$\tau = \frac{(d_1 \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_2)}{d_1 \sigma_1 + d_2 \sigma_2} \quad (10)$$

onde ε_1 e ε_2 são as permissividades relativas, σ_1 e σ_2 as condutividades e d_1 e d_2 as espessuras dos materiais 1 e 2 respectivamente, como ilustrado na figura 6.

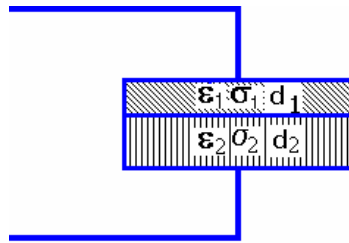


Figura 6 - Ilustração do efeito de polarização de dielétricos devido à diferença de materiais ou impurezas.

v) **Polarização por cargas espaciais nos eletrodos:** Surge na interface dielétrico-eletrodos. Ocorre quando os portadores de cargas (íons ou elétrons) se movem em direção aos eletrodos, não sendo neutralizados eletricamente devido às imperfeições do contato dielétrico-eletrodo, havendo desta forma um acúmulo de carga nos eletrodos, distorção do campo elétrico e aumento de perdas e da permissividade relativa.

- vi) **Homocargas e heterocargas:** Surgem do movimento de cargas elétricas espaciais, sendo que a homocarga tem o mesmo sinal da carga do eletrodo e sua formação ocorre pelo aprisionamento das cargas injetadas próximas ao eletrodo. A distribuição de cargas espaciais nas vizinhanças dos eletrodos reduzirá o campo elétrico nessa região, ressaltando o campo no volume do dielétrico. A homocarga é gerada por campos elétricos relativamente baixos. A heterocarga tem sinal oposto ao da carga do eletrodo. Após a aplicação do campo elétrico as moléculas carregadas ou íons podem migrar para os eletrodos com polaridade oposta, nas proximidades do qual são presas. A heterocarga é gerada por campos elétricos intensos [30,35]. Uma ilustração com relação à formação de homocargas e heterocargas pode ser vista na figura 7.

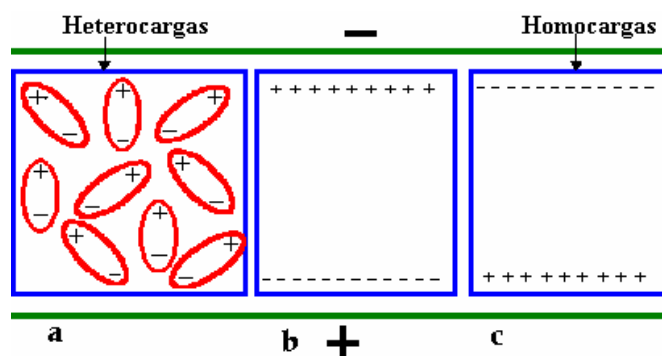


Figura 7 - Ilustração das homocargas e heterocargas. Em **a** formação de heterocargas por meio de dipolos elétricos. Em **b** a formação de heterocargas pela distribuição de cargas espaciais no volume do dielétrico. Em **c** a formação de homocargas pela distribuição de cargas espaciais no volume do dielétrico. O caso **a** ocorre sob a ação de campo elétrico intenso e os casos **b** e **c** sob campo elétrico menos intensos.

Na figura 8 são mostradas as regiões de respostas da polarização em função da frequência. A figura 9 representa os vários mecanismos de polarização discutidos.

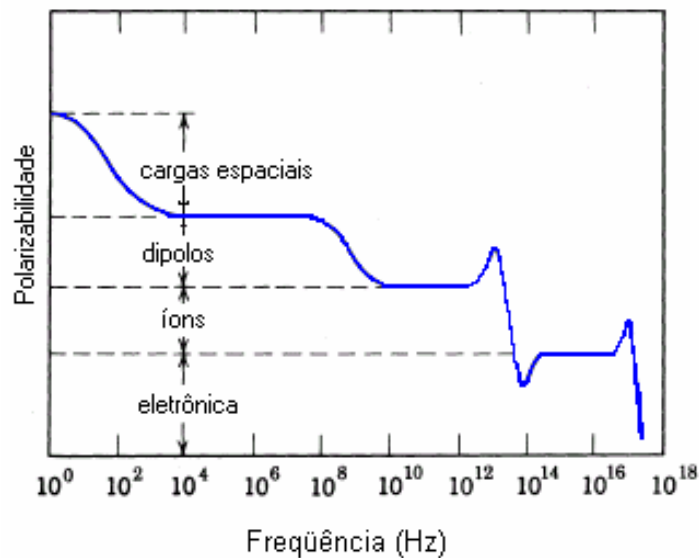


Figura 8 - Representação da faixa de freqüências (Hz) de polarizabilidade.

Como discutido anteriormente, o movimento das partículas microscópicas possui tempos característicos. Se o campo elétrico aplicado é estático, a polarização após um certo tempo chegará a um novo valor de equilíbrio. Caso o campo elétrico varie com o tempo, a polarização não necessariamente ficará em equilíbrio com o campo elétrico, sofrendo um defasamento em relação ao campo elétrico. Se o campo variar muito rapidamente, os mecanismos que respondem de forma lenta deixarão de se movimentar, respondendo somente aqueles ligados à polarização instantânea. Nestes casos, torna-se mais conveniente a análise do comportamento dielétrico no domínio de frequência.

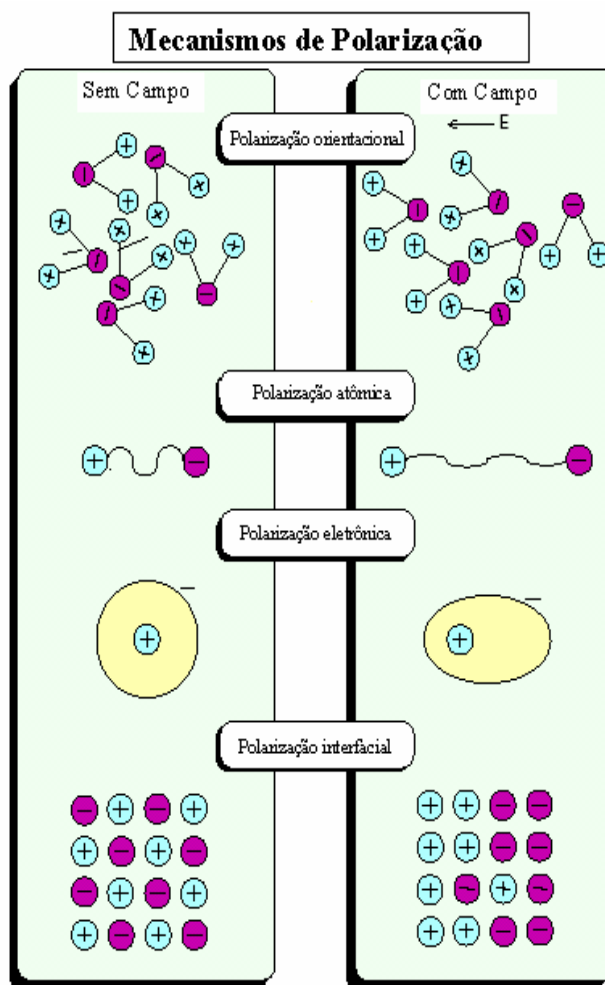


Figura 9 - Ilustração dos mecanismos de polarização [35].

3.2 – Resposta Dielétrica no Domínio do Tempo

Considerando-se um capacitor plano a vácuo, com placas paralelas de área A , separadas por uma distância d , ao aplicar-se uma tensão entre as placas do capacitor, ter-se-á o vetor indução elétrica ou vetor deslocamento elétrico \vec{D} , proporcional ao vetor campo elétrico \vec{E} . A relação entre o vetor deslocamento elétrico e o vetor campo elétrico é dada por:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (11)$$

Se o campo elétrico possuir uma dependência temporal, a equação 11 poderá ser escrita como:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}(t) \quad (12)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo. O vetor deslocamento elétrico representa as cargas positivas e negativas por unidade de área, que se encontram na superfície dos eletrodos, responsáveis pelo estabelecimento do vetor campo elétrico entre os eletrodos, $\vec{E}(t)$. Como uma densidade de carga sobre os eletrodos será mantida, será gerada uma corrente elétrica entre estes, governada por $\frac{dQ}{dt}$, onde Q representa a carga total do capacitor. Ao substituir-se o vácuo por um meio dielétrico isotrópico, homogêneo, linear e não magnético, o deslocamento elétrico é acrescido por uma polarização \vec{P} , logo a equação 11 poderá ser escrita como:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E}(t) + \vec{P}(t) \quad (13)$$

Os vetores \vec{P} e \vec{D} são paralelos ao vetor \vec{E} , pois o material é isotrópico. Na prática percebe-se que a dependência temporal da polarização em relação ao campo elétrico pode não ser a mesma, em função do surgimento de diferentes processos de polarização, com diferentes tempos de atraso em relação ao campo elétrico aplicado. De forma geral, a polarização do dielétrico pode ser formada por duas componentes de polarização, sendo elas a polarização lenta $P_L(t)$ e a polarização rápida (instantânea) $P_I(t)$, assim:

$$P(t) = P_L(t) + P_I(t) \quad (14)$$

A polarização do material dielétrico não acompanha de forma instantânea o campo elétrico, havendo a necessidade de um intervalo de tempo para que a polarização total atinja um valor de equilíbrio. A parcela que responde a este efeito é a correspondente à polarização lenta. Considerando-se que o campo elétrico varia de forma arbitrária ao longo do tempo, pode-se representá-lo por uma sucessão de impulsos. Assim, a componente para a polarização lenta pode ser escrita como:

$$P_L(t) = \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(t - \tau) E(\tau) d\tau \quad (15)$$

onde $f(t - \tau)$ é a função resposta ao impulso para a polarização, chamada de função relaxação dielétrica. Esta equação mostra que a polarização no instante

atual (t) depende da superposição dos efeitos do campo elétrico em instantes anteriores (τ).

A função $f(t)$ deve respeitar o princípio da causalidade e superposição, logo as seguintes condições:

$$\begin{cases} \lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 0 \\ f(t) = 0 \quad \text{para } t < 0 \end{cases} \quad (16)$$

Com as propriedades de 16 o limite de integração da equação 15 pode ser levado a $-\infty$. Considerando-se a integral de convolução para $f(t)$ e $E(t)$ a equação 15 torna-se:

$$P_L(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-\tau)E(\tau)d\tau \quad (17)$$

Os processos de polarização considerados instantâneos seguem a seguinte relação:

$$P_I(t) = \varepsilon_{\infty} \varepsilon_0 E(t) \quad (18)$$

onde ε_{∞} representa a permissividade elétrica em alta frequência. Após as considerações sobre a polarização elétrica, a equação 13 pode ser reescrita sob a forma:

$$D(t) = \varepsilon_{\infty} \varepsilon_0 E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-\tau)E(\tau)d\tau \quad (19)$$

A condutividade pura σ é uma grandeza que representa o movimento de cargas livres e não é envolvida na polarização. Segundo Maxwell, o campo elétrico $E(t)$ gera uma densidade de corrente elétrica total $J(t)$, a qual é escrita como a soma da corrente de condução e correntes de deslocamento no vácuo. Logo,

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (20)$$

Usando a equação 19 na equação 20, e após a devida manipulação matemática tem-se:

$$J(t) = \sigma E(t) + \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-\tau) \frac{\partial E(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad (21)$$

Utilizando-se parâmetros de circuitos, esta equação pode ser escrita como:

$$i(t) = \frac{U(t)}{R} + \varepsilon_\infty C_0 \frac{\partial U(t)}{\partial t} + C_0 \int_{-\infty}^t f(t-\tau) \frac{\partial U(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad (22)$$

onde R é a resistência elétrica da amostra, C_0 a sua capacitância geométrica.

Considerando $U(t)$ como uma função degrau, $U(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ U_0 & t > 0 \end{cases}$. Assim, tem-se:

$$i(t) = \frac{U_0}{R} S(t) + C_\infty U_0 \delta(t) + C_0 f(t) U_0 \quad (23)$$

onde $S(t)$ e $\delta(t)$ representam as funções degrau de Heaviside e delta de Dirac respectivamente.

Assim, para a corrente de despolarização $i_d(t)$, considerando-se $t > 0$, tem-se:

$$i_d(t) = C_0 U_0 f(t) \quad (24)$$

onde U_0 é a tensão de polarização da amostra e $f(t)$ é a sua função resposta.

3.3 – Resposta Dielétrica no Domínio da Frequência

Aplicando-se a transformada de Fourier aos dois membros da equação 20 e fazendo uso da propriedade de que $\mathfrak{T}\left\{\frac{\partial D(t)}{\partial t}\right\} = i\omega D(\omega)$ e considerando-se que $\tilde{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ obtém-se, após a devida manipulação matemática[46], a equação:

$$\tilde{J}(\omega) = \{\sigma + i\omega\varepsilon_0[1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)]\}\tilde{E}(\omega) \quad (25)$$

ou

$$\tilde{J}(\omega) = \left[\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \chi''(\omega) + i(1 + \chi'(\omega)) \right] \varepsilon_0 \omega \tilde{E}(\omega) \quad (26)$$

A parte real da equação 26 dá a componente da corrente de deslocamento que está em quadratura com o campo elétrico, não contribuindo portanto para o fator de perdas. A parte imaginária dá a componente da corrente em fase com o campo elétrico, contribuindo para o fator de perdas[46].

A resposta dielétrica no domínio da frequência pode ser escrita em termos da permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$, que pode ser definida[46] pela expressão:

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) = \varepsilon_0[1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)]E(\omega) \quad (27)$$

A parte real da permissividade consiste das contribuições do vácuo, que é obrigatoriamente real, não podendo, portanto, contribuir para as perdas. A parte

imaginária da permissividade é totalmente devida ao meio material, o qual pode ter vários mecanismos de polarização coexistindo e não interagindo significativamente entre eles próprios[46]. A permissividade pode ser escrita como a soma das contribuições individuais dos mecanismos:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \sum_l \chi_l'(\omega) - i \sum_l \chi_l''(\omega) \right\} \equiv \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) \quad (28)$$

A maioria das medidas dielétricas (realizadas) é feita por meio de medidas de corrente elétrica seguindo, portanto, a equação 26, na qual aparece a contribuição DC no resultado. O instrumento de medida não pode diferenciar entre a verdadeira resposta dielétrica, a qual pode não conter σ , e a resposta efetiva que pode conter σ [46].

Escrevendo a equação 24 como:

$$\tilde{J}(\omega) = i\omega \tilde{\varepsilon}(\omega) \tilde{E}(\omega) \quad (29)$$

onde $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ denota a permissividade efetiva, a qual é medida pelo instrumento, tem-se:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \left[\varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega} \right] = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \chi'(\omega) - i \left[\chi''(\omega) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right] \right\} \quad (30)$$

O significado do último termo da equação 30, é que a condutividade DC aparentemente contribui para as medidas de perdas dielétricas realizadas em pontes ou outros instrumentos, que divergem nas medidas próximas à frequência zero[46]. Essa não é uma resposta dielétrica verdadeira, não sendo acompanhada

por alguma contribuição da parte real da permissividade, que surge em função do instrumento não distinguir entre um verdadeiro processo dielétrico e um processo de transporte DC [46].

A relação entre as partes real e imaginária é estabelecida pelas relações de Kramers-Kronig [29,46]

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (31)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \omega_0 \wp \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (32)$$

o símbolo \wp é o valor principal de Cauchy da integral e ε_{∞} é a permissividade em altas frequências, a qual está relacionada com a susceptibilidade χ_i pela relação

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_0(1 + \chi_i) \quad (33)$$

As medidas dielétricas são normalmente realizadas com amostras feitas em forma de capacitor plano de placas condutoras paralelas de área A e distância entre as placas d . A capacitância geométrica do dispositivo, desprezando-se o efeito de bordas, será:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (34)$$

A capacitância do capacitor será:

$$C = \varepsilon C_0 \quad (35)$$

Supondo que sobre as armaduras do capacitor seja aplicada uma tensão alternada da forma $V = V_0 e^{i\omega t}$, a capacitância será uma quantidade complexa, composta de uma parte real e uma parte imaginária, correspondentes diretamente às partes real e imaginária da permissividade complexa[46], logo:

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (36)$$

$$C(\omega) = \frac{A}{d} [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \quad (37)$$

$C'(\omega)$ é parte real da capacitância e $C''(\omega)$ representa a componente das perdas dielétricas. Define-se a o fator de perdas dielétricas ou $\tan \delta$ como:

$$\tan \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (38)$$

Na prática, a componente de perdas e a permissividade elétrica do material são calculados por[46]:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (39)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\omega C_0} = \frac{1}{\omega R C_0} \quad (40)$$

3.4 – Funções Resposta

Materiais diferentes normalmente apresentam funções respostas diferentes. Em busca de um modelo para descrever o comportamento da função resposta do material, vários modelos foram propostos. Abaixo são apresentados alguns dos principais modelos.

- i) **Função de Debye:** Essa função resposta dificilmente se aplica a sólidos, sendo perceptível em alguns líquidos ou solução de líquidos polares. O modelo considera que não há interação entre os dipolos, situação que não ocorre em materiais sólidos[36]. A função resposta no domínio do tempo é:

$$f(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (41)$$

onde τ é o tempo de relaxação do sistema

- ii) **Curie-Hopkinson-von Schweidler:** Trata-se de uma função empírica, onde vários materiais dielétricos a seguem[37,38,39]:

$$f(t) \propto t^{-\alpha} \quad (42)$$

onde $0 < \alpha < 1$.

Outros modelos para funções respostas podem ser citados, tais como:

- iii) Cole-Cole [40]

- iv)* Cole-Davidson[41]
- v)* Havriliak-Negami [42]
- vi)* Fuoss-Kirkwood[43]
- vii)* Williams Watts[44]
- viii)* Jonscher[45, 46]
- ix)* Weron[47]
- x)* Dissado e Hill[48 - 51]

3.4.1 - Função Resposta de Dissado e Hill

O modelo proposto em 1984 por Dissado e Hill [48 - 51] pode ser considerado o modelo mais realístico para se interpretar as funções de relaxação dielétrica, apresentando uma característica intermediária entre o tratamento microscópico e macroscópico, levando em conta a teoria da mecânica quântica (*many body problem*).

O modelo sugere que a matéria seja formada por *clusters*, que são regiões espacialmente limitadas, com certa ordem estrutural e parcial regularidade de unidades individuais, sendo observados dois tipos de interações:

- i)* movimento intra-*cluster*
- ii)* movimento de troca inter-*cluster*

Cada um desses movimentos contribui para a forma final da função de relaxação dielétrica.

No modelo proposto para a relaxação dipolar, no movimento intra-*cluster*, um dipolo relaxa seguindo uma lei exponencial do tipo $e^{-t/\tau}$, em acordo com o modelo

de Debye, afetando assim o campo elétrico visto pelos dipolos que o avizinham e vice-versa. Assim ter-se-á relaxações individuais que acompanham o modelo de Debye e, simultaneamente, a relaxação do momento dipolar de cada domínio seguindo uma lei da forma t^{-n} . O movimento de troca inter-domínio possui um maior alcance que o movimento antes descrito, se devendo fundamentalmente à interação que ocorre entre os dipolos das bordas dos domínios com os domínios adjacentes, como pode ser visto na figura 10.

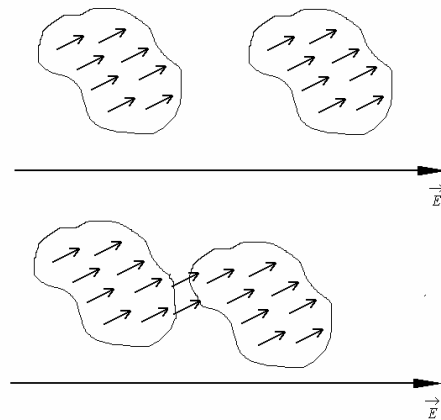


Figura 10 - Modelo dos domínios de dipolos. No desenho superior, ilustração mostrando o processo de troca intra-domínio. No desenho inferior, a ilustração mostra o processo de troca inter domínios, onde os dipolos interfaciais de domínios vizinhos interagem.

Dissado e Hill desenvolvem a função resposta dielétrica considerando uma estrutura ideal com perturbações impostas. A descrição das interações dos movimentos intra-*cluster* é realizada através dos métodos de segunda quantização. O comportamento da relaxação é determinado através da evolução da equação de um oscilador harmônico amortecido no qual, considerando-se as perturbações, pode-se formar os *clusters*. Em função destas considerações, a lei de potência fracional pode ser obtida, ou seja $\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1}$, onde $0 < n < 1$ e representa a estrutura média dos *clusters*. Em estruturas com alto grau de ordem, formadas

somente por *clusters* totalmente correlacionados tem-se $n \rightarrow 1$, como em estruturas com alto grau de desordem, onde seus constituintes relaxariam de forma independente, sem a formação de *clusters* $n \rightarrow 0$. Se o expoente n apresentar o valor limite $n = 0$, ter-se-á um sistema sem *clusters* onde as entidades relaxam independentemente uma das outras, o que conduz ao modelo clássico de Debye[48 - 51].

Tratando-se do movimento de troca inter-*cluster*, deve-se considerar a complexa estrutura organizacional dos sólidos, onde o volume interno do material é formado por *clusters* com dimensões sub-macroscópicas, caracterizando as chamadas superestruturas, em analogia à morfologia dos polímeros semi-cristalinos, onde as moléculas formam as cadeias dobradas, com cristais lamelares formando uma organização agregada em torno das esferulitas, que são conectadas entre si pelas regiões amorfas.

O mesmo comportamento de lei de potência fracional é sugerido para explicar a função resposta dielétrica no caso do movimento inter-*clusters*. A lei fica expressa na forma ω^m com $0 < m < 1$, onde m representa o grau de ordem estrutural na escala dos *clusters*. Assim, se $m \rightarrow 0$ a variedade de *clusters* se aproxima de uma rede ideal, enquanto se $m \rightarrow 1$ ter-se-á uma ampla distribuição de *clusters*. A função susceptibilidade dinâmica total proposta é dada pela resposta de um único *cluster* (movimento intra-*cluster*), caracterizada pela média sobre a distribuição de *clusters* (troca inter-*cluster*)

$$\chi(\omega) \propto \left(1 + \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n} {}_2F_1\left[1-n, 1-m; 2-n; \frac{\omega_p}{\omega_p + i\omega}\right] \quad (43)$$

onde ${}_2F_1$ é a função hipergeométrica gaussiana. Os limites assintóticos da função susceptibilidade de Dissado e Hill, na equação anterior, correspondem à lei da relaxação universal proposta por Jonscher[45,46].

O fenômeno *LFD* (*Low Frequency Dispersion*) ou processo *QDC* (*Quasi - DC*) é caracterizado por um processo de condução parcial verificado em sistemas dominados por portadores de cargas. No modelo proposto por Dissado e Hill, o tratamento é semelhante à aproximação feita para os sistemas dipolares, exceto os que se tratam de sistemas dominados por portadores de cargas. A diferença entre um processo *LFD* e a *QDC* em regiões de baixas frequências, é que o caso *QDC* é caracterizado por:

$$\chi'(\omega) \rightarrow \text{constante} \quad (44)$$

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\sigma_{DC}}{\omega} \quad (45)$$

onde σ_{DC} é a condutividade elétrica independente da frequência. Em regiões de frequências mais elevadas, a polarização interfacial de Maxwell-Wagner tem sido usada para explicar o comportamento:

$$\chi'(\omega) \propto \omega^{-2} \quad (46)$$

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{-1} \quad (47)$$

onde a razão $\chi'(\omega)/\chi''(\omega)$ é proporcional à frequência. O modelo proposto por Dissado e Hill considera um sistema onde o movimento dos portadores de cargas dentro de um comprimento de correlação ξ , formando um único *cluster*, é tratado como cooperativo, ou seja, o movimento de um portador de carga depende da distribuição ou ocupação pelas cargas dos *clusters* que o avizinham. Assim, a resposta fica dividida em comportamentos de tempos baixos ou altas frequências, que ocorrem acima da frequência característica ω_c (movimento intra-*cluster*), e

comportamento em tempos altos ou baixas frequências, em regiões abaixo de ω_c (movimento de troca inter-*cluster*). No movimento intra-*cluster*, a resposta em alta frequência do processo QDC apresenta basicamente o mesmo tratamento matemático para o modelo dipolar, fornecendo a mesma forma de função susceptibilidade, ou seja, ω^{n-1} para $0 < n < 1$, onde o expoente n está associado à ordem do *cluster*, conforme discutido anteriormente.

O movimento de troca inter-*cluster* é diferente do modelo dipolar, no sentido que no processo QDC as cargas são fisicamente trocadas entre *clusters*. Assim, se um íon salta para um sítio disponível a uma distância maior do que o tamanho do *cluster*, é estabelecido um transporte de carga, considerado aqui como um deslocamento de carga efetiva de um *cluster* doador (ionizado) para um *cluster* receptor (carregado). Então uma variedade de *clusters* exibindo uma distribuição de sítios ocupados fica estabelecida. Para a situação discutida, a expressão matemática para a função susceptibilidade apresenta um comportamento de lei de potência fracional, na forma ω^{-p} , onde p está no intervalo $0 < p < 1$. Para pequenos valores de p tem-se a presença de *clusters* quase idênticos, ao passo que para grandes valores de p tem-se uma ampla variedade de *clusters*. Assim, o aumento de p implica em flutuações na troca inter-*cluster* e conseqüentemente com o transporte realizado. Como no modelo dipolar, levando em conta os processos envolvendo os movimentos intra- *cluster* e movimentos de troca inter-*cluster* a função susceptibilidade do sistema poderá ser expressa como:

$$\chi(\omega) \propto \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right)^{1-n} {}_2F_1 \left[1-n, 1+p; 2-n; \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right) \right] \quad (48)$$

onde a frequência ω_c é a transição, no processo *QDC*, da alta frequência para a baixa frequência. Para regiões de alta e baixa frequência com relação a ω_c , as formas assintóticas da equação anterior são expressas como:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-p} \text{ para } \omega \ll \omega_c \quad (49)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \text{ para } \omega \gg \omega_c \quad (50)$$

As funções resposta do material no domínio do tempo para o caso dipolar e *QDC*, respectivamente, são:

$$f(t) = \varphi(\omega_p t)^{-n} \exp(-\omega_p t) {}_1F_1(1-m; 2-n; \omega_p t) \quad (51)$$

$$f(t) = \varphi(\omega_c t)^{-n} \exp(-\omega_c t) {}_1F_1(1+p; 2-n; \omega_c t) \quad (52)$$

onde ${}_1F_1$ é a função hipergeométrica confluyente.

3.5 – Mecanismos de Condução

O primeiro a sugerir que os mecanismos de condução eram completamente distintos foi Arrhenius. Entre 1880 e 1890 Arrhenius, estudando a condutividade elétrica de soluções ácidas, sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido à migração de íons, e não de elétrons como nos condutores metálicos. Esta hipótese abriu as portas para uma série de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica e deu o prêmio Nobel de química a Arrhenius[52].

A condução elétrica em materiais isolantes é dividida em condução em baixo campo elétrico e alto campo elétrico[54,56,57]. Sob efeito de baixo campo elétrico a condução ocorre por meio dos mecanismos:

- i) Ôhmico
- ii) Iônico

Em alto campo elétrico, tem-se os mecanismos de condução controlada pelos eletrodos, e os mecanismos controlados pelo *bulk*. Os mecanismos controlados pelos eletrodos podem ser:

- i) Efeito Schottky
- ii) Efeito Fowler-Nordheim

Os mecanismos controlados pelo *bulk*, são:

- i) SCLC (*Space Charge Limited Current*)
- ii) Condução por *Hopping*
- iii) Efeito Poole-Frenkel

3.5.1 – Condutividade iônica [53]

A condutividade iônica, derivada da migração de íons, não ocorre de forma contínua no material, pois os íons existentes no material após a condução inicial se recombinaem com vacâncias. Eventualmente poderá ocorrer a formação de íons que poderão ser gerados nas interfaces eletrodo/isolante, pela decomposição dos eletrodos ou isolante. A condução iônica provavelmente trata-se de um mecanismo presente na superfície do material, sendo muitas vezes responsável pelo *breakdown* (ruptura dielétrica) superficial.

A condução iônica pode ser dividida em dois tipos:

- i) A condução iônica intrínseca que ocorre devido à dissociação da cadeia principal ou grupos laterais, seguida da transferência de elétrons através das ligações de hidrogênio da cadeia principal (isso normalmente ocorre em materiais que possuem ionômeros e grupos capazes de ionização).
- ii) A condução iônica extrínseca, na qual os íons não fazem parte da estrutura química e existem devido à adição de impurezas, que percolam a estrutura do material. Esse processo de condução depende fortemente da mobilidade dos grupos laterais e conseqüentemente da temperatura, normalmente não existindo abaixo da temperatura de transição vítrea.

A condução extrínseca é altamente dependente dos processos de dissociação dos aditivos, como por exemplo antioxidantes e radicais livres, tais como radicais de alcoila e carbonila.

Sabe-se que a água aumenta a condutividade superficial e volumétrica em biopolímeros, podendo atuar como fonte de íons quando combinada com fontes de impurezas tais como plastificantes.

Um íon preso em um poço de potencial simétrico, devido às oscilações térmicas, tem uma probabilidade de se mover de sua posição atual a uma adjacente. Se um campo elétrico for aplicado, essa probabilidade poderá aumentar no sentido do campo e diminuir no sentido oposto. Aplicando a estatística de Boltzmann, a corrente resultante a uma temperatura constante será dada por:

$$J \propto \sinh\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \quad (53)$$

onde q é a carga do íon e a a distância entre as posições vizinhas.

Para campos elétricos de baixa intensidade, tem-se:

$$E \ll \frac{2kT}{ea} \Rightarrow J \propto E \quad (54)$$

Para campos de alta intensidade

$$E \gg \frac{2kT}{qa} \Rightarrow J \propto \exp\left(\frac{eaE}{2kT}\right) \quad (55)$$

Observando estas equações, pode-se concluir que para campos elétricos de baixa intensidade tem-se a lei de Ohm, e para campos de alta intensidade tem-se uma dependência exponencial.

Estas equações são semelhantes às equações para a condução eletrônica, tornando difícil a distinção entre os processos.

3.5.2 - Condução eletrônica [54,55,56]

Os mecanismos de transferência eletrônica constituem a forma mais básica de reação química, pois nos casos mais simples nenhuma ligação química é rompida ou formada durante o processo. No entanto, o elétron é transferido espontaneamente de um centro doador para um centro receptor. Tais mecanismos são quânticos em sua origem e fundamentais para vários processos físicos, químicos e biológicos, dentre os quais destacam-se: corrosão, catálise, fotossíntese, eletroquímica, produção e conversão de energia, condutividade elétrica em polímeros e biomoléculas.

A condução eletrônica nos polímeros depende da mobilidade dos portadores de carga, concentração e injeção de cargas pelos eletrodos.

O transporte de carga dentro da macromolécula e o transporte de molécula para molécula são os dois principais fatores que afetam a condução nos polímeros. O transporte de carga intermolecular é geralmente pequeno, devido à fraca interação entre as cadeias poliméricas. Os processos de natureza semicristalina possuem somente ordem de curto alcance, e isso provoca uma pequena elevação na banda de condução e uma redução na mobilidade dos portadores de carga.

A banda de valência e a banda de condução são estreitas e as diferenças de energia são devidas às diferenças da vizinhança de cada molécula. Sob certas condições, a condução poderá ocorrer pelo salto de elétrons[53] entre níveis de

energia. Adicionalmente, os elétrons poderão saltar entre moléculas nas cadeias vizinhas. A difusão nos níveis de condução e valência é pequeno quando comparado com a largura da banda de energia proibida. Na figura 11 é mostrado o esquema de bandas para os polímeros.

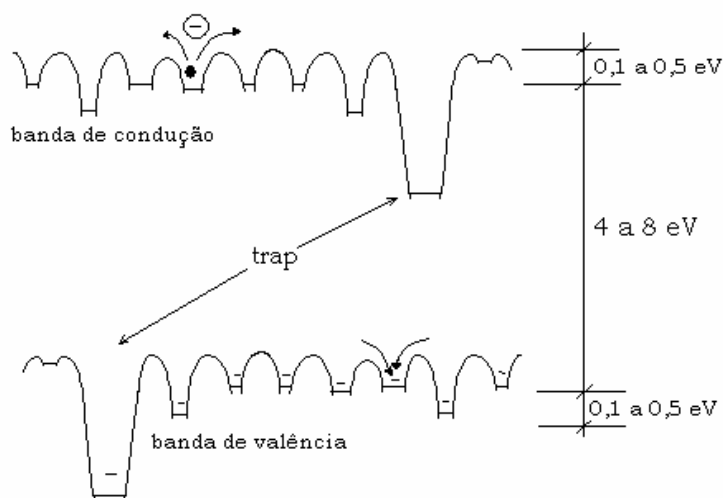


Figura 11 - Esquema de bandas para os polímeros.

Nas interfaces polímero-eletrodo, o diagrama das bandas de energia é mais complicado pela presença de defeitos físicos e químicos, tais como rugosidades, contatos imperfeitos, impurezas químicas, oxidação, ligações imperfeitas, e efeitos elétricos tais como a polarização local, o que implica em deformação das bandas de estados doador-receptor, e estados de *trap*. Tais defeitos criam estados de *trap* na superfície do material [56].

Este tipo de condução pode ocorrer ao longo da cadeia, onde uma conformação regular existe. Entre moléculas e cadeias com defeitos conformacionais, elétrons e vacâncias estão provavelmente presos em *traps* em estados localizados. A presença

de cargas presas a *traps* pode provocar uma polarização local e uma possível distorção da rede resultando numa deformação local na banda de energia, tornando mais difícil o *detrapping* da carga.

O transporte da carga poderá ser acompanhado pelo transporte da polarização associada à carga propriamente dita. Essa composição dá origem ao polaron.

Para que os portadores sofram *detrapping*, eles deverão superar uma barreira de potencial, sendo isto possível com excitação térmica, fônons, ou campo elétrico. Ao ser liberado do *trap*, o portador de carga poderá ser capturado por um *trap* vizinho, ou até mesmo ser recapturado pelo seu próprio poço de potencial.

Um possível mecanismo para o transporte de elétrons ou vacâncias é o salto termicamente ativado de um *trap* para outro próximo, através do qual os elétrons ou vacâncias ganham energia suficiente da rede por meio de flutuações térmicas para superar a barreira de potencial.

Outro possível mecanismo de transporte dos elétrons entre um *trap* e outro próximo, pode ocorrer por meio do tunelamento quântico.

O movimento dos elétrons ou vacâncias inter *trap*, dentro da banda de energia intermolecular, ocorre para mobilidades com valores maiores que $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e nas regiões intermoleculares para valores menores que 10^{-7} a $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Isto possivelmente devido aos elétrons ou vacâncias permanecerem em estado de *trap* por um tempo maior, pois os portadores que se deslocam ao longo da cadeia poderão encontrar *trap* em cadeias dobradas e grupos polares.

3.5.3 – Condução por impurezas [80,56].

Este processo de condução é extremamente importante, seja a matriz polimérica cristalina, semicristalina ou amorfa. Trata-se de um mecanismo de condução onde o movimento de cargas elétricas ocorre entre as impurezas, sendo que estas não estão uniformemente distribuídas pela matriz. Basicamente, as impurezas podem ser doadoras ou receptoras de elétrons, gerando portadores que aumentam a condução elétrica ou vacâncias que poderão se tornar *trap* aos portadores de carga, podendo preencher desta forma as bandas de valência ou condução.

Seguindo a idéia de Mott, existe um nível de energia crítico E_c que separa os estados localizados dos estados estendidos, onde de um lado de E_c ocorrerá o transporte de carga através de saltos eletrônicos termicamente ativados (*hopping*), fazendo com que a mobilidade tenda a zero em função da temperatura. Do outro lado de E_c , onde os estados são estendidos, poderá ocorrer a difusão através de outros processos, com a mobilidade tendendo a um valor finito quando a temperatura tende a zero. Isto faz com que exista para E_c uma descontinuidade na mobilidade para uma temperatura igual ao zero absoluto.

Para a faixa de energia dos estados localizados, Mott concluiu que a condutividade varia com a temperatura seguindo a forma $e^{\frac{(T_0/T)}{4}}$ sendo

$T_0 = \frac{16\alpha^3}{kN(E_f)}$ um parâmetro, $\alpha = \frac{1}{a}$ sendo k a constante de Boltzmann, $N(E_f)$ a

densidade de estados do nível de Fermi e a é um parâmetro que depende da quantidade de dimensões onde se faz o estudo do material. A forma geral para a condutividade ou resistividade do tipo Mott é:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-(T_0 / T)^{1/4}\right] \quad (56)$$

onde ρ_0 é um fator pré exponencial.

Na equação 56, percebe-se que a resistividade do material varia com a temperatura. Assim, é de se esperar que o efeito das impurezas na resistividade seja caracterizado por uma mudança no parâmetro T_0 , ou seja, uma alteração na densidade de estados do nível de Fermi. As impurezas são classificadas como:

- i) Impurezas que provocam mudanças consideráveis na resistividade dos materiais, formando nesses os níveis fundos.
- ii) Impurezas de nível raso, que não provocam mudanças na resistividade do material.

Nos polímeros, devem ser considerados como impurezas os defeitos estruturais, os resíduos do processo de fabricação do material, como solventes, cargas e aditivos e os esforços mecânicos, os quais poderão estressar a rede do material.

3.5.4 - Condução limitada por carga espacial [56,57]

Esse mecanismo de condução tem um efeito pronunciado em materiais isolantes que se encontram em temperatura ambiente ou abaixo dela porque nestas condições de temperatura tem-se uma baixa densidade de portadores livres, e um desequilíbrio de carga pode ser facilmente produzido por meio de uma tensão aplicada sobre o material. Esse efeito poderá se tornar pronunciado, desde que

sejam usados contatos bloqueantes, pois estes facilitam a injeção de portadores de carga no volume do material.

O caráter e a intensidade dos efeitos de condução produzidos por este mecanismo dependem fortemente da presença dos estados localizados, que poderão se tornar *trap* e assim armazenar cargas elétricas em equilíbrio com as cargas livres.

Nesse processo muitas variantes são possíveis tais como se a corrente é devida a elétrons ou elétrons e vacâncias e à recombinação de centros.

A presença de *traps* normalmente reduz a corrente elétrica, pois estas capturam os portadores de carga injetados, embora o nível de injeção seja dependente da tensão aplicada, sendo possível que todos os *traps* se tornem preenchidos, com a corrente elétrica desta forma podendo subir bruscamente e voltar para o valor do *trap* livre.

Considerando o caso de eletrodos injetores de carga e carga espacial uniformemente distribuída, a densidade de corrente teórica será dada por:

$$J = \frac{9\theta\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2}{8d^3} \quad (57)$$

onde θ é a razão entre os elétrons na banda de condução e banda de valência ou seja, a fração de elétrons disponíveis para a condução, μ a mobilidade dos portadores, V_a a tensão aplicada e d a espessura do isolante.

Para valores de tensões elevados, o número de portadores de carga inicialmente injetados torna-se aproximadamente igual ao número de *trap* e, quando isso ocorrer, o valor de θ muda de um valor pequeno para um valor unitário, e a

corrente aumenta muito rapidamente com a tensão preenchendo os *trap* e a corrente elétrica sendo dada pela equação para *trap* livres:

$$J = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2}{8d^3} \quad (58)$$

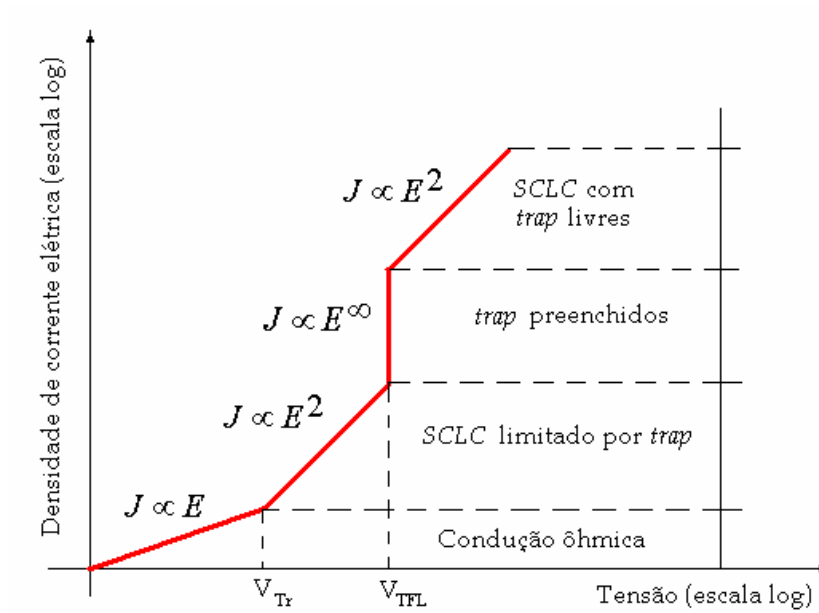


Figura 12 - Diagrama da densidade de corrente em função da tensão. No eixo da tensão, V_{Tr} indica a tensão de transição da condução ôhmica para o processo SCLC limitado por *trap* e V_{TFL} representa a tensão onde os *trap* estão preenchidos[56].

Como pode ser visto na figura 12, é difícil distinguir os casos dos processo SCLC com *trap* livre e *trap* limitado, pois ambos possuem dependência quadrática em relação à tensão elétrica.

3.5.5 - Efeito Poole Frenkel [56,58]

O efeito Poole-Frenkel é baseado na redução da altura da barreira pelo campo elétrico aplicado, como ocorre no efeito Schottky, resultando no *detrapping* dos elétrons da banda de condução do material. Trata-se de um efeito de *bulk* do material.

Para que ocorra o efeito Poole-Frenkel, o material deverá ter bandas com *gaps* amplos, com estados localizados doadores muitos kT abaixo da banda de condução, e estados localizados receptores muitos kT acima da banda de valência, tal que a probabilidade de se criar elétrons e vacâncias livres à temperatura ambiente seja muito pequena.

Um elétron em *trap* num estado doador é considerado cercado por uma barreira de potencial de altura ϕ . Quando um estado doador é ionizado, a força Coulombiana entre o elétron e o doador poderá modificar essa barreira de energia. Com a aplicação de um campo elétrico externo, a redução da barreira torna-se proporcional à raiz quadrada do campo aplicado.

A densidade de corrente resultante dependerá das bandas de energia do material, devendo-se considerar os seguintes casos:

- i) O isolante inicialmente é considerado como tendo somente estados doadores, em equilíbrio dinâmico com a banda de condução. Isso significa que a densidade de elétrons na banda de condução e nos estados doadores é constante, e uma pequena quantidade de doadores poderá ser ionizada. A relação resultante entre a condutividade e campo elétrico aplicado é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{2kT}\right) \quad (59)$$

onde

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (60)$$

sendo $\sigma_0 = \text{constante}$.

- ii) Assumindo que os níveis de doadores e receptores estão presentes e que a densidade de elétrons nos estados doadores e receptores é muito maior que na banda de condução, o fator 2 no denominador do termo exponencial torna-se 1. O valor deste fator pode de fato variar entre os dois extremos acima (entre 1 e 2), dependendo da representação da banda de energia do material.

A densidade de corrente como função do campo aplicado para o caso i do efeito Poole-Frenkel pode ser escrita como segue [58]:

$$J = \sigma \cdot E = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{2kT}\right) E \quad (61)$$

O gráfico de $\log(J/E)$ em função de \sqrt{E} para uma condução do tipo Poole-Frenkel resulta numa linha reta.

3.5.6 - Condução por *hopping* [56]

O mecanismo de condução por *hopping* é discutido em termos do conceito de mobilidade de *gap*. No modelo de banda de energia, a densidade de estados é zero na banda de *gap*, e aumenta rapidamente nas bordas da banda, formando os estados não localizados nas bandas de condução e valência. No modelo de mobilidade de *gap* para isolantes, como mostrado na figura 13, as bordas da banda não tem uma mudança tão abrupta, e a densidade de estados aumenta gradualmente em direção às bordas sendo mínima no centro da banda de *gap*.

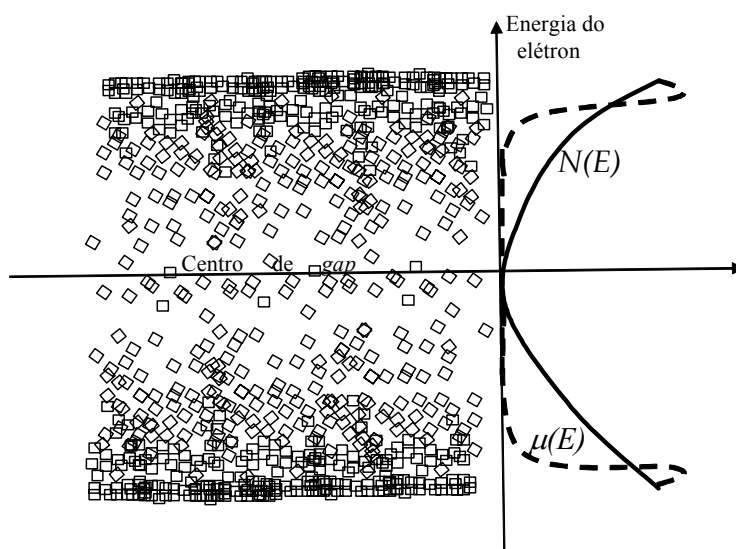


Figura 13 - Diagrama esquemático mostrando os estados localizados de um material não cristalino, indicado pelos quadrados, como uma função da energia dos elétrons, juntamente com a densidade de estados $N(E)$, representado pela linha cheia, e a mobilidade $\mu(E)$ representada pela linha tracejada. Percebe-se que a mobilidade decresce a medida que se aproxima de centro de *gap*, onde a concentração de estados localizados é reduzida, e a condução preferencialmente irá ocorrer por *hopping* ou tunelamento.

A existência de bordas de bandas bruscas define que a energia dos estados é suficientemente próxima, tanto que a barreira de potencial que inibe o movimento de portadores é da ordem de kT ou menos. Em materiais isolantes a energia de

Fermi é menor que o nível de mobilidade. Assim, a condução nos isolantes pode ser:

- i) Pela excitação para as bordas de mobilidade, como no caso da mobilidade limitada por *trap* ou nos mecanismos *SCLC*.
- ii) Por transferência termicamente ativada entre sítios localizados, denominado de *hopping*.

O salto de um elétron entre sítios pode ocorrer por:

- i) Excitação térmica sobre a barreira de potencial.
- ii) Tunelamento pela barreira de potencial.
- iii) Por meio de uma combinação dos dois casos anteriores.

Em polímeros, é aceito que a situação mais provável seja a promoção termicamente ativada para um nível de energia pouco abaixo da energia da barreira, seguido de um tunelamento entre os dois sítios. Trata-se desta forma de um processo de tunelamento termo-assistido, e não um salto dos elétrons sobre a barreira. A densidade de corrente elétrica para este processo é dada por:

$$J = A \exp\left(-\frac{B}{T^n}\right) E \quad (62)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e $n = \frac{1}{4}$, $B = 4 \left(\frac{2\alpha^2}{9\pi k N(E_f)} \right)^{1/4}$ e α é

um valor característico para a distribuição de Weibbul.

A condução por *hopping* tem como características:

- i) A corrente de polarização e despolarização são imagens.
- ii) Para valores de campo elétrico médio a densidade de corrente elétrica é proporcional ao campo elétrico.

- iii) A corrente elétrica de absorção é termicamente ativada.
- iv) Independe do material dos eletrodos.

3.5.7 – Emissão Schottky[54,56]

A emissão Schottky de elétrons poderá ocorrer em função dos altos campos elétricos aplicados em materiais isolantes, devido ao contato metal-isolante. Esse mecanismo é equivalente aos elétrons termicamente ativados sobre a barreira na interface metal-isolante, com o efeito adicional do campo elétrico reduzir a altura da barreira. Este efeito também é conhecido por injeção Schottky.

A injeção Schottky de elétrons é um mecanismo que surge da injeção termo-iônica de elétrons, assistida por campo, do eletrodo para a banda de condução do material. Para que os elétrons penetrem no material, eles deverão vencer uma barreira com altura ϕ . O modelo de injeção Schottky leva em conta a redução da barreira na direção de aplicação do campo elétrico, devido à atração eletrostática entre o elétron e o eletrodo, sendo esta redução proporcional à raiz quadrada do campo aplicado.

A equação para a densidade de corrente J é dada por:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi - \beta_s \sqrt{E}}{kT}\right) \quad (63)$$

com

$$\beta_s = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (64)$$

onde A é a constante de Richard-Dushman ($A=1,2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2\text{K}$), ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_r é a permissividade relativa do material e E é o campo elétrico aplicado.

O gráfico de $\log(J/T^2)$ em função de \sqrt{E} para uma condução do tipo Schottky resulta numa linha reta.

3.5.8 – Efeito Fowler-Nordheim [56]

Quando o material dielétrico é submetido a campo elétrico elevado ($\approx 10^9 \text{ V/m}$), próximo a uma interface, a largura da barreira de potencial poderá ser reduzida e elétrons que possuem comportamento dual onda-partícula poderão passar através dela, mesmo sem energia suficiente para superar a barreira. Na mecânica quântica esse processo é denominado de tunelamento quântico. Quando este fenômeno ocorre na interface eletrodo-dielétrico, recebe o nome de processo de injeção Fowler-Nordheim. Neste caso assume-se que a barreira de potencial possui uma forma triangular. Assim, a densidade de corrente elétrica devido a injeção Fowler-Nordheim, é dada por:

$$J = \frac{A}{\phi} \exp \left[-B^{1/2} \frac{\phi^{3/2}}{E} \right] E^2 \quad (65)$$

sendo $A = \frac{q^3}{8\pi h}$ e $B = \left(\frac{32m}{9\hbar^2 q^2} \right)$

onde q é a carga do elétron, h a constante de Plank, m a massa do elétron, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e $\phi = \Phi - E_f$, onde E_f é a energia do nível de Fermi e Φ a função trabalho.

As principais propriedades deste tipo de corrente elétrica são:

- i) É independente da temperatura.
- ii) É proporcional a campos elétricos médios ($\approx 10^5$ V/m).
- iii) É inversamente proporcional a espessura da amostra.
- iv) É fortemente dependente do material dos eletrodos.

3.5.9 - Condução em Campo Elétrico Alternado [59 -64]

Sabe-se que a corrente elétrica que flui por um material pode aumentar em função da tensão aplicada. Em materiais compósitos como a borracha natural formulada, a curva da corrente elétrica em função da tensão pode mudar de inclinação, principalmente em altos campos elétricos.

Tem-se discutido que esta alteração na inclinação da corrente elétrica AC pode surgir em função de mecanismos, tais como pequenas descargas parciais internas no material, condução em função de alterações estruturais do material e alteração na distribuição de cargas espaciais que passam a se deslocar pela ação do campo elétrico AC e não retornam às suas posições originais [59]. Estudos experimentais têm mostrado que a mudança de inclinação da corrente elétrica está associada a processos de envelhecimento do material, sendo um importante parâmetro para se estudar a evolução do material em termos de propriedades elétricas [60,61].

A corrente elétrica AC que flui através do material isolante de capacitância geométrica C_0 , considerando-o como um circuito RC submetido a uma tensão AC U , com frequência $\omega = 2\pi.f$, pode ser escrita como:

$$I = I_{capacitiva} + jI_{resistiva} \quad (66)$$

sendo $j = \sqrt{-1}$, onde

$$I_{capacitiva} = \omega \varepsilon_r C_0 U = \omega \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} U \quad (67)$$

sendo ε_r a permissividade elétrica relativa do material, ε_0 a permissividade elétrica do vácuo, A a área dos eletrodos e d a distância entre os eletrodos. A corrente resistiva será:

$$I_{resistiva} = I_{capacitiva} \tan \delta \quad (68)$$

onde a $\tan \delta$ representa a perda dielétrica do material.

Após a devida manipulação matemática, chega-se à seguinte equação:

$$I = \omega \varepsilon_r C_0 U \sqrt{1 + \tan^2 \delta} \quad (69)$$

ou

$$I = 2\pi f \varepsilon_r C_0 U \sqrt{1 + \tan^2 \delta} \quad (70)$$

O gráfico da corrente elétrica AC em função tensão aplicada AC sobre um material isolante pode apresentar um comportamento como mostra o gráfico da figura 14.

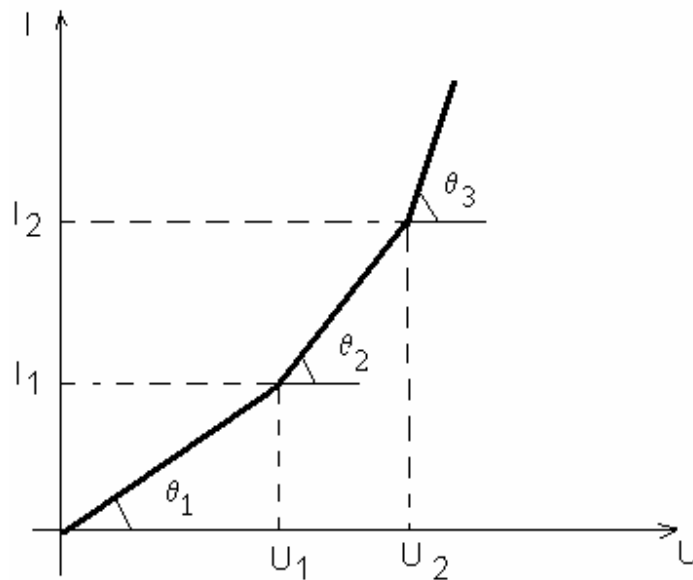


Figura 14 - Gráfico da corrente elétrica RMS em função da tensão elétrica RMS, aplicada sobre um material isolante, que apresenta processos de envelhecimento.

No gráfico da figura 14 é mostrada uma situação onde o possível envelhecimento do material isolante muda a inclinação da curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada [62]. As impedâncias Z_1 e Z_2 do circuito AC são dadas por:

$$Z_1 = \cot g \theta_1 \text{ e } Z_2 = \cot g \theta_2 \quad (71)$$

A razão entre Z_1 e Z_2 fornece o aumento percentual da condutância do material, que está associada ao envelhecimento do mesmo[63].

Da equação 66 pode-se escrever a $\tan \delta$ como:

$$\tan \delta = \frac{I_{resistiva}}{I_{capacitiva}} \quad (72)$$

Mas $I_{capacitivo} = 2\pi f \varepsilon_r \varepsilon_0 C_0 U$ e $I^2 - I_{capacitiva}^2 = I_{resistiva}^2$, assim:

$$\tan \delta = \left[\left(\frac{I}{2\pi f \varepsilon_r \varepsilon_0 C_0 U} - 1 \right) \right]^{0,5} \quad (73)$$

Desta forma pode-se obter a curva da $\tan \delta$ em função da tensão elétrica. Esta curva é conhecida como curva de ionização[64], e pode ser vista na figura 15. Observando o gráfico percebe-se que até a U_{ion} , a $\tan \delta$ permanece quase constante, quando passa a subir de forma brusca. O ponto **A** no gráfico da figura 15 é conhecido como ponto de ionização, que marca o início da formação de corona e descargas parciais nos vazios ou gases que se encontram no volume do material. Após o pico no ponto **B**, a condutividade cai um pouco, porém, a condução já está ocorrendo no material. A ionização do ar está relacionada aos seguintes fatores [64]:

- i) absorção significativa de energia provocando um aumento brusco da potência dissipada, das perdas dielétricas e da $\tan \delta$.
- ii) Parte do oxigênio presente nos vazios transforma-se em ozônio e formam óxidos que atuam como agentes de oxidação, acelerando a degradação do material.

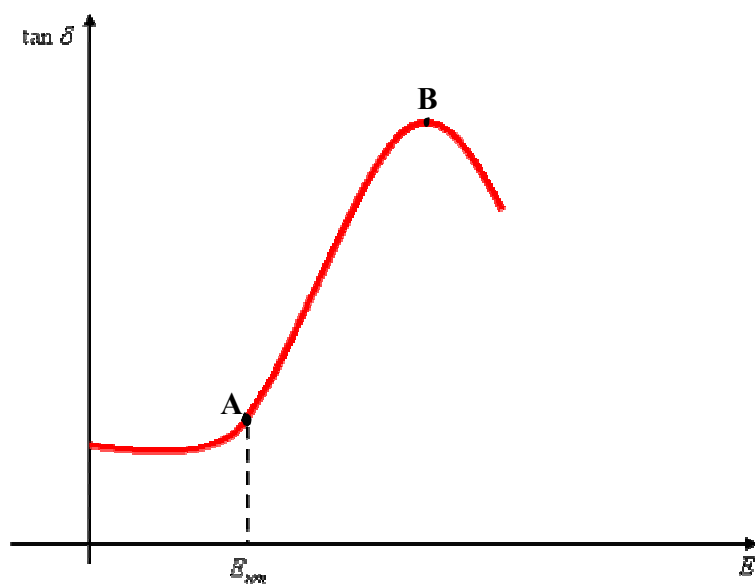


Figura 15 - Gráfico ilustrativo da curva de ionização[64]. A situação ideal para um material isolante seria a sua utilização abaixo da tensão de ionização.

3.6 – Modelos de Envelhecimento

Os materiais utilizados para isolamento elétrico estão sujeitos a esforços extremos dos mais diversos tipos, tais como esforço elétrico, mecânico, intempéries ambientais, aquecimento entre outros. Esse processo de esforço implica em processos de degradação ou envelhecimento do material, normalmente irreversíveis, comprometendo a sua aplicação[65-71].

Segundo a IEC[71], envelhecimento é definido como uma mudança (deterioração) irreversível das propriedades, comprometendo a utilização do material isolante. Os parâmetros considerados como fatores de envelhecimento segundo a IEC são a temperatura, esforço elétrico e mecânico e fatores ambientais. Se um sistema isolante está sujeito a qualquer um destes fatores ou ao sinergismo entre eles, certas mudanças irão ocorrer a uma certa taxa. Alguns modelos empíricos e outros experimentais tentam explicar estes mecanismos de envelhecimento e projetar um tempo de vida útil para o material isolante.

3.6.1 – Envelhecimento Térmico

Este tipo de envelhecimento ocorre quando o sistema elétrico está sujeito a elevadas temperaturas, onde os mecanismos a ele associados são termicamente ativados, tais como polimerização, despolimerização, quebra de cadeias e ligações, oxidação, etc. A taxa com que tais reações químicas ocorrem segue a equação de Arrhenius. Neste processo, a taxa de envelhecimento é considerada igual à taxa com que a reação dominante no processo ocorre, sendo o tempo para a ruptura

($L(T)$) do material, inversamente proporcional a esta taxa[66]. Assim, este modelo pode ser expresso por:

$$L(T) = A \exp \left[\frac{B}{T} \right] \quad (74)$$

onde T é a temperatura absoluta e A e B são constantes determinadas experimentalmente.

3.6.2 - Envelhecimento elétrico

Nos sistemas elétricos, este mecanismo de envelhecimento toma um importante papel, pois não há como dele escapar. Pouco se sabe sobre este processo, porém, percebe-se que fenômenos como descarga parcial e trilhamento superficial tomam lugar de destaque neste mecanismo, mas ainda sem compreensão muito clara dos mecanismos que o regem. Também se sabe que o processo de injeção de cargas afeta consideravelmente o tempo de vida dos materiais isolantes[72]. Devido ao escasso conhecimento sobre o processo de envelhecimento por campo elétrico, é necessário utilizar-se modelos de envelhecimento empíricos. Esses modelos têm produzido ajustes consideravelmente bons para os dados experimentais. Os modelos mais usados são o modelo da potência inversa:

$$L(E) = kE^{-n} \quad (75)$$

e o modelo que segue uma lei exponencial

$$L(E) = A \exp(-BE) \quad (76)$$

onde E é o campo elétrico, k, n, A e B são constantes determinadas experimentalmente.

Os modelos mais recentes procuram explicar o envelhecimento dos materiais levando em conta mais de um fator, nos chamados modelos de envelhecimento por multi fatores. Entre estes modelos os mais citados são:

- i) Modelo de Simoni[73]
- ii) Modelo de Ramu[74]
- iii) Modelo de Fallou[75]
- iv) Modelo de Crine que se baseia na teoria de Eyring, sendo entre todos os modelos o mais realista [76,77].

Segundo Kao [80], o esforço provocado pelo campo elétrico basicamente pode causar um aumento na injeção de portadores de cargas e a criação de novos *traps*[78,79]. A energia envolvida neste processo para os polímeros é da ordem de 2 a 5 eV. Se esta energia não é dissipada em forma de luz, poderá ser utilizada para quebrar cadeias e ligações, criando novos defeitos e *traps*. Assim, com a injeção de novos portadores de carga, haverá uma tendência à criação de novos *traps* e imperfeições que podem ser expressos por:

$$N_A = \frac{\gamma_0 J_0 t}{q} \quad (77)$$

onde N_A representa o número de novas armadilhas criadas, J_0 a corrente de condução quase-DC, q a carga do portador e t o tempo de vida do material. Com esta expressão pode-se estimar o tempo de vida útil do material, ou seja, até o *breakdown*, que ocorrerá quando for atingido um número de armadilhas crítico N_A , que poderá ser estimado por:

$$N_A(\text{crítico}) = AtE \exp(BE) \quad (78)$$

onde A e B são constantes que dependem da estrutura química do material, E o valor do campo elétrico, e t o tempo de vida do material.

Todos os mecanismos de condução discutidos neste capítulo podem contribuir para o rompimento do material. A condução elétrica em baixo campo elétrico, ou seja, campo abaixo do campo crítico do material (tensão ou campo elétrico de transição), não contribuem fortemente para o seu rompimento, e são normalmente atribuídos à polarização dipolar, condução iônica, condução eletrônica e transporte elétrico. Os mecanismos de condução em alto campo elétrico, fundamentalmente atribuídos à injeção de portadores de cargas no material através dos contatos ou eletrodos, têm sido atribuídos como os principais responsáveis pelo envelhecimento elétrico do material e seu conseqüente rompimento[80].

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Materiais Utilizados

Para a confecção das amostras de borracha natural utilizadas neste trabalho, foi adotado o seguinte procedimento:

- i) Foi realizada a caracterização da composição relativa a mangas, mantas e luvas isolantes comerciais, que segundo a Companhia Paranaense de Energia (COPEL) apresentavam as melhores características e durabilidade em campo.
- ii) A partir dos resultados do item *i*, foi estabelecida a formulação que pode ser vista na tabela 1.

Tabela 1 - Formulação usada na confecção das amostras de borracha natural

Componente/Composto	A5
SVRCV 60 (matriz)	100
Banox H	2
Óxido de Zinco	5
Ácido Esteárico	1
Struktol WB 212	1
Negro de Fumo N-762	5
Flexpar 848	5
Enxofre	1
TMTD	1
MBT	0,5
Total	121,5

Usou-se goma de látex SVR CV 60 puro e poliisopreno sintético KratonTM IR 401 latex.

4.2 – Equipamentos

4.2.1 – Moinho

O moinho usado na confecção da massa de borracha natural é um modelo de laboratório, fabricante Polirubber, segundo especificação da ASTM D 3182 [81] com largura dos rolos 290 mm e diâmetro dos rolos 150 mm, laterais e rolos cromados com furação central para a refrigeração e controle da temperatura, com capacidade máxima de mistura de 1 kg.

4.2.2 – FTIR

O equipamento de FTIR usado foi o BOMEM, modelo MB100, com acessório de ATR horizontal, ângulo de incidência de 45°, cristal de ZnSe (seleneto de zinco), com 16 acumulações, de 5000 a 650 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.3 – Difração de Raios-X

O equipamento para a análise de difração de raios-X foi um difratômetro da marca Phillips, modelo X-Pert MPD, usando radiação CuK α com filtro de níquel.

4.2.4 - Análise Termo Dinâmico Mecânica

O equipamento usado na análise termo dinâmico mecânica (DMTA) foi o DMA 242C marca NETZSCH.

4.2.5 - Envelhecimento das Amostras

O arranjo para envelhecimento das amostras foi confeccionado em celeron com eletrodos circulares de cobre de espessura 5 mm, como pode ser visto na figura 16.

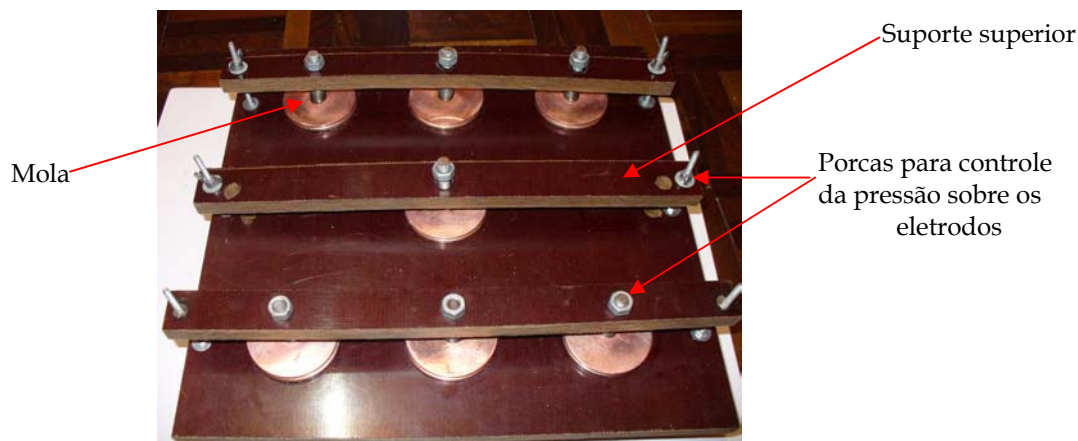


Figura 16 - Arranjo desenvolvido para o envelhecimento das amostras em campo elétrico alternado e contínuo. Os eletrodos são confeccionados em cobre, com alívio de campo elétrico nas extremidades. Uma mola colocada entre o suporte superior e o eletrodo superior garante um contato uniforme entre os eletrodos e a amostra.

O envelhecimento térmico das amostras foi feito em estufa marca Fanem com circulação mecânica modelo 320 E, com controlador micro processado MP.

4.2.6 – Instrumentos de Medidas Elétricas

As medidas de tensão elétrica foram feitas com multímetro digital marca Tektronix modelo TX1 True RMS Multimeter. A tensão elétrica medida sobre o *shunt* no experimento de tensão contínua foi medida com eletrômetro marca Keithley modelo 610 C.

Para as medidas de tensão alternada aplicada foi usado divisor capacitivo desenvolvido no LACTEC com relação de tensão de 1000:1.

As medidas de corrente elétrica foram realizadas sobre *shunts* de resistência elétrica de 1 k Ω e potência elétrica 5 W nos experimentos em tensão alternada e 1 M Ω e potência elétrica 5 W nos experimentos em corrente elétrica contínua.

Para a medida da corrente elétrica de despolarização foi usado um eletrômetro marca Keitley modelo 617.

4.2.7 – Fontes de Tensão

No experimento de tensão alternada aplicada e medida de corrente elétrica alternada foi usado um transformador Marca Biddle, 200 kV 20 kVA 60 Hz, como pode ser visto na figura 17.



Figura 17 – Vista do transformador Biddle usado nos experimentos de tensão RMS aplicada. Este transformador tem forma de onda senoidal perfeita em 60 Hz.

Para a polarização das amostras foi usada uma fonte DC HP 6521 A.

Para o envelhecimento das amostras em campo elétrico contínuo e experimento de tensão contínua aplicada e medida de corrente contínua, foi usada uma fonte de DC marca Matsusada Precision de 0 – 50 kV e corrente elétrica de 10 mA, como pode ser vista na figura 18.



Figura 18 – Vista da fonte de DC usada nos experimentos de tensão DC aplicada.

Para o envelhecimento das amostras em campo elétrico alternado, usou-se uma fonte de tensão regulável marca Califórnia e módulo de controle de gerador de harmônicos marca Califórnia modelo 4500 3PT, trifásico. O conjunto opera na faixa de frequência de 60 Hz a 3000 Hz, na faixa de tensão de 0 V a 500 V, e potência elétrica de 4 kVA. Para se atingir a tensão de 2100 V usada no envelhecimento, usou-se um TP padrão marca General Electric modelo 42 2155 186 com relação de transformação 13800 V/115 V e potência 1000 VA. O conjunto pode ser visualizado na figura 19.



Figura 19 – A esquerda, vista do gerador de harmônicos Califórnia e a direita vista do transformador de potencial usados no envelhecimento em campo elétrico AC das amostras.

4.2.8 – Câmara de Criogenia

No experimento de despolarização isotérmica foi usada uma câmara de criogenia que opera na faixa de temperatura de $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ com pressão de 10^{-7} torr, desenvolvida para experimentos termo estimulados, que pode ser vista na figura 20.



Figura 20 – Vista da câmara de criogenia para experimentos de corrente de despolarização, onde se tem necessidade de controle de temperatura e pressão.

4.2.9 – Controlador de Temperatura

Para controlar a temperatura foi usado um controlador de temperatura marca Gefran modelo 3300 e resistência elétrica alimentada em 220 V, potência elétrica 200 W, com blindagem aterrada.

4.2.10 – Prensa Hidráulica

Os filmes de borracha natural foram conformados e vulcanizados em termoprensa hidráulica sem marca com capacidade de 60 toneladas métricas, com controlador de temperatura nas bases inferior e superior da prensa. As formas usadas na conformação dos filmes foram fabricadas no LACTEC em chapas de aço inox.

4.2.11 – Cuba Acrílica para Ensaios de Tensão Aplicada

Para os ensaios de tensão alternada e contínua foi desenvolvida uma cuba em acrílico, com sistema de drenagem de óleo pela ação da gravidade. Os eletrodos foram confeccionados em aço inox, com alívio de campo e sistema de guarda. Uma massa de 1 kg é usada para aplicar uma pressão constante sobre a amostra ensaiada, não permitindo que o óleo de silicone penetre na região entre os eletrodos e a amostra. A figura 21 mostra a cuba acrílica desenvolvida.

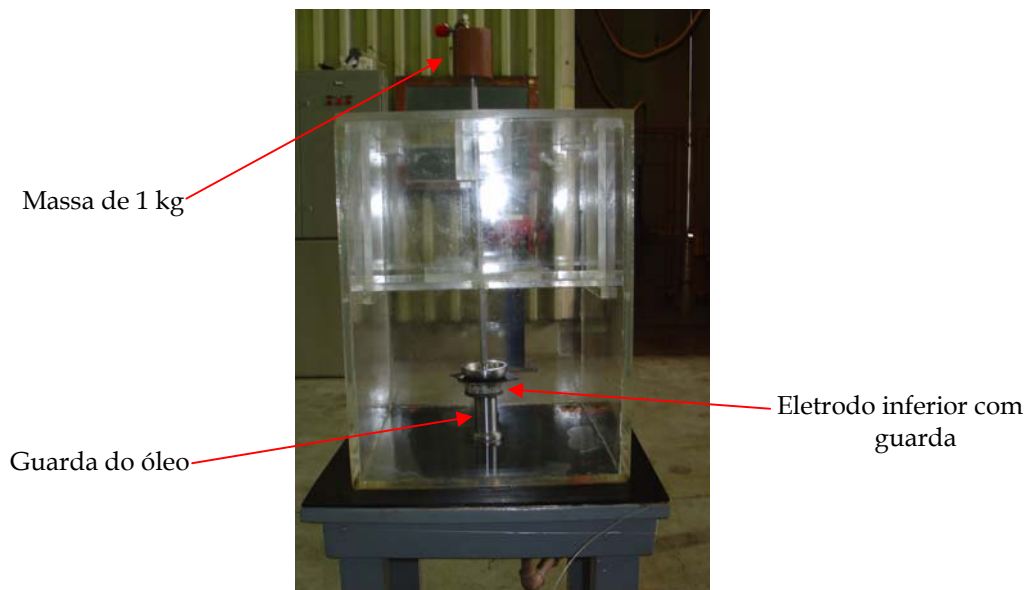


Figura 21 – Cuba confeccionada em acrílico com espessura de 10 mm. Os eletrodos são confeccionados em aço inox e possuem alívio de campo elétrico, sendo que o eletrodo inferior possui um anel de guarda. A base do eletrodo inferior é construída de forma que a parte externa da base seja um guarda para o óleo de silicone. A conexão do eletrodo inferior é feita por meio de um núcleo metálico e isolado por uma camada de teflon do guarda externo. As conexões de medida são feitas através de cabos BNC. Durante o ensaio a amostra fica imersa em óleo de silicone.

4.3- Técnicas Padrão

4.3.1 - Preparação das Amostras

A massa usada para a confecção das amostras foi feita em moinho padrão, pela Empresa Polirubber, seguindo a sequência abaixo:

- 1) plastificação ou mastigação da borracha natural por 5 minutos na temperatura média de 50 °C e cilindros com abertura de 0,5 mm rotação 25 x 34 rpm e fricção 1:1,4.
- 2) adição do Banox H, antioxidante.
- 3) adição do óxido de zinco, ativador de reticulação e dispersante de calor, e em seguida ácido esteárico, retardador de cura para o peróxido.
- 4) adição do Struktol WB 212, agente de processo.
- 5) adição de carga mineral-negro de fumo N-762.
- 6) adição de aceleradores e enxofre.
- 7) homogeneização, através de 10 passagens da mistura pelo cilindro.

Após um período de 4 dias em repouso, foram confeccionados os filmes de borracha natural, pelo processo de termoprensagem com temperaturas de vulcanização de 125 °C, 150 °C e 180 °C, e tempos de vulcanização de 5 min, 10 min e 15 min, sob força constante de intensidade 10 kN. Os filmes obtidos apresentaram espessura média de 600 µm. Ensaio reométricos segundo a norma ASTM D 2084-95 foram realizados para determinação de tempo e temperatura de cura e mostraram que a melhor temperatura e tempo de cura eram

respectivamente 150 °C e 10 minutos. Com este resultado foram confeccionadas todas as amostras usadas no trabalho.

Confeccionou-se por termoprensagem um filme de goma pura SVR CV 60, vulcanizado a 150 °C durante 10 minutos, sobre pressão de 10 kN. Também foi confeccionado sob as mesmas condições um filme de poliisopreno sintético Kraton™ IR 401. Para se obter a goma do poliisopreno sintético, o líquido foi deixado em secagem a temperatura ambiente por 24 h em placa de Petri, seguido de vulcanização a 150 °C durante 10 minutos, sobre pressão de 10 kN.

4.3.2 – Envelhecimento das Amostras

Um conjunto de amostras foi envelhecido termicamente, como mostra a tabela 2. A amostra sem envelhecimento é representada pela sigla A5 SET e as demais amostras possuem a indicação A5 seguida da temperatura e tempo de envelhecimento. Por exemplo, A5 40 48 indica a amostra A5 envelhecida a uma temperatura de 40 °C por um tempo de 48 h.

Tabela 2 - Descrição e código das amostras em função do processo de envelhecimento, tempo e temperatura

A5	0 h	48 h	70 h	312 h
0	A5 SET			
40 °C		A5 40 48	A5 40 70	A5 40 312
70 °C		A5 70 48	A5 70 70	A5 70 312
100 °C		A5 100 48	A5 100 70	A5 100 312

Um segundo conjunto de amostras foi envelhecido em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m e frequência de 3 kHz e em campo elétrico DC de

intensidade 5 MV/m. A nomenclatura das amostras envelhecidas pode ser visualizada na tabela 3. Neste caso a simbologia adotada para identificar as amostras é a seguinte: A5 seguido da forma de campo elétrico e do tempo real de envelhecimento, como por exemplo, A5 EAC 168, onde se tem a amostra A5 envelhecida em campo elétrico AC durante um tempo de 168 h.

Tabela 3 - Descrição e código das amostras em função do processo de envelhecimento, tempo e campo elétrico AC e DC

6 h	24 h	168 h
A5 EAC 6	A5 EAC 24	A5 EAC 168
A5 EDC 6	A5 EDC 24	A5 EDC 168

4.3.3 - FTIR

Para se padronizar a interpretação dos resultados em função de não haver um contato uniforme das amostras com o cristal do ATR, foram usadas as bandas da região de 3000 cm^{-1} atribuídas aos grupos CH_2 e CH_3 como referência para se obter os índices relativos das bandas julgadas de interesse.

Para o estudo dos processos de degradação, foram analisadas as bandas de grupamentos éster (1733 cm^{-1}), ácido carboxílico (1706 cm^{-1}). Já as insaturações presentes nas cadeias do elastômero foram monitoradas pelos grupamentos *trans* vinila (972 cm^{-1}), vinilideno (880 cm^{-1}) e *cis* ($835, 820$ e 804 cm^{-1}).

4.3.4 – Difratometria de Raios-X

As amostras de borracha natural em forma de tiras com comprimento de 5 mm e largura 2 mm foram depositadas sobre um porta amostra para a análise de particulado. A alimentação do tubo é feita com uma tensão de 40 kV e corrente elétrica de 40 mA, com varredura conduzida na faixa de 2θ entre 5° - 70° com $0,02^\circ$ por 0,5 segundo.

4.3.5 – Análise Mecânica

O experimento de análise mecânica foi realizado no modo tração, com tensão estática de 0,25 MPa e tensão dinâmica de 0,208 MPa, sob frequência de 1 Hz em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 3 K/min, numa faixa de temperatura de 173 K a 373 K. A tensão aplicada é mantida constante durante o experimento e medida a resposta em amplitude de deformação e tempo de atraso ($\tan\delta$).

4.3.6 – Tensão Alternada Aplicada e Medida de Corrente Elétrica

Neste estudo foram aplicadas tensões com frequência 60 Hz, por meio de transformador Marca Biddle, 200 kV 20 kVA, onde se elevou a tensão de 1 kV em 1 kV, até a ruptura da amostra. A corrente elétrica e tensão aplicada foram registradas por multímetro digital marca Tektronix modelo TX1 True RMS Multimeter, sendo a corrente elétrica medida em um *shunt* de 1 k Ω e a tensão aplicada medida sobre um divisor capacitivo com relação de tensão de 1000:1. Os

equipamentos dispõem de sistema que registra corrente e tensão máxima no momento da ruptura. O arranjo experimental construído para esta medida consiste em dois eletrodos circulares confeccionados em aço inox, com alívio de campo nas bordas e eletrodo inferior com guarda e guarda para o óleo, imersos em óleo de silicone. Utilizou-se o óleo de silicone, pois este não é solvente da borracha natural, não alterando assim as suas propriedades. O arranjo experimental pode ser visto na figura 22.

Esta técnica consiste em aplicar-se sobre a amostra tensões crescentes e medir as respectivas correntes que fluem através da amostra.

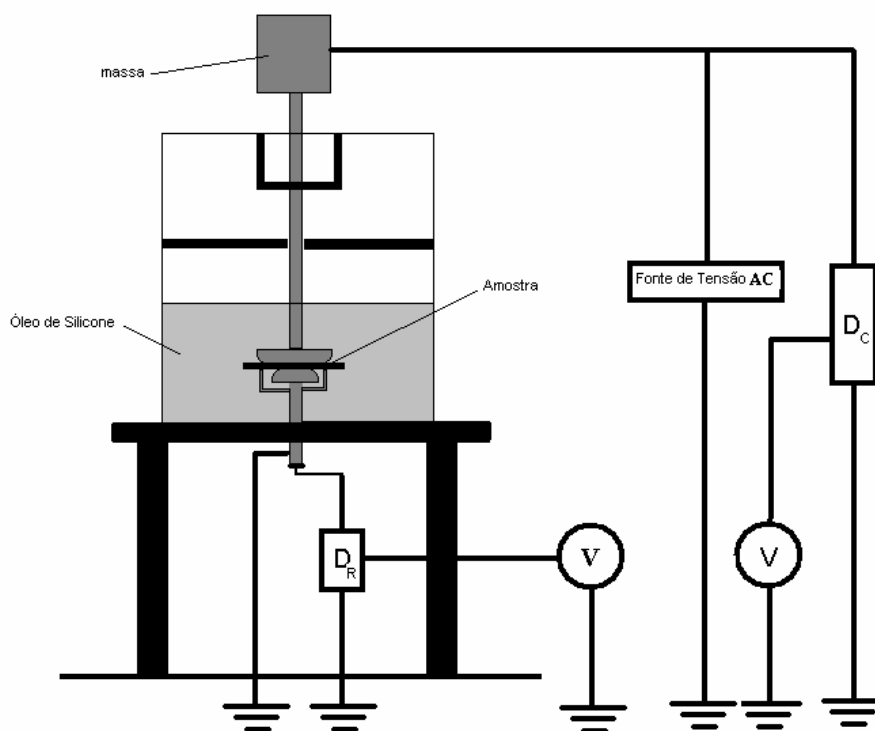


Figura 22 - Diagrama do sistema montado e utilizado para as medidas de tensão AC. D_R é o divisor resistivo, D_C é o divisor capacitivo, V são os voltímetros. A massa usada é de 1,0 kg.

4.3.7 – Tensão Contínua Aplicada e Medida de Corrente Elétrica

Para a aplicação desta técnica, o arranjo experimental consiste de uma cuba de acrílico, a mesma usada para os ensaios em AC, uma fonte de DC Marca Matsusada Precision de 0 – 50 kV, multímetro marca Tektronix modelo TX1 True RMS Multimeter e eletrômetro marca Keithley modelo 610 C, como mostra o diagrama da figura 23.

O experimento consiste em se aplicar tensões degrau de 1 kV e medir a respectiva corrente elétrica que flui pela amostra. A medida da corrente elétrica é feita sobre um *shunt* de 1 M Ω e potência 5 W associado em série à amostra, após 120 s da aplicação da tensão. O processo é repetido até se atingir a tensão de 17 kV. Os valores de tensão aplicada são lidos na própria fonte de DC.

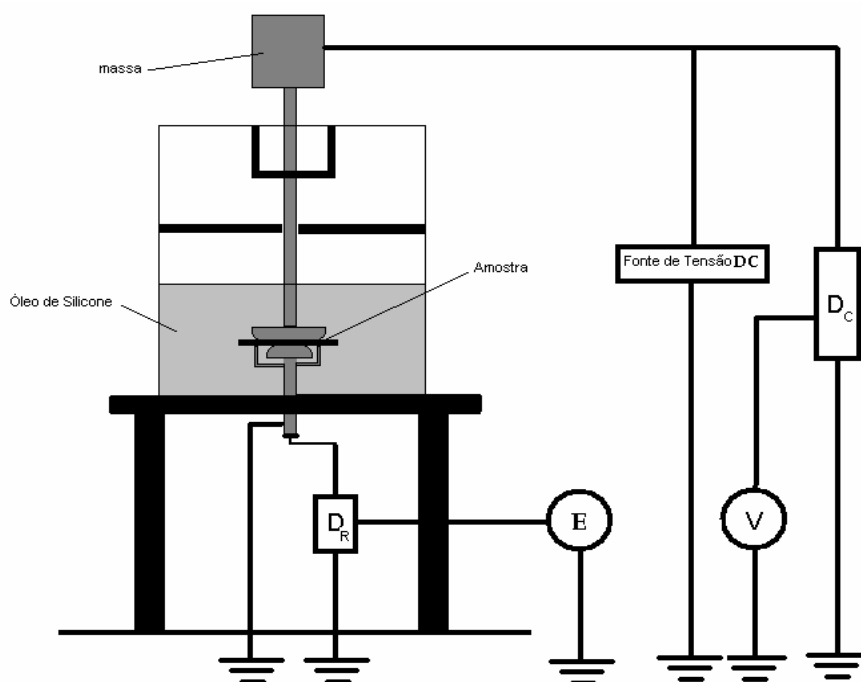


Figura 23 - Diagrama do sistema montado para ensaio de tensão DC. D_R é o divisor resistivo, D_C é o divisor capacitivo, E o eletrômetro e V o voltímetro.

4.3.8 - Despolarização Isotérmica

As amostras de borracha natural são polarizadas por meio de uma tensão degrau durante um tempo 43 200 s, tendo a seguir removido o campo elétrico aplicado. A amostra é então curto-circuitada por 10 s e tem a corrente de despolarização isotérmica medida através de eletrômetro como pode ser visualizado no diagrama da figura 24, durante um tempo de 20.000 s. Os dados são armazenados no computador. O diagrama ilustrativo deste experimento pode ser visto na figura 25.

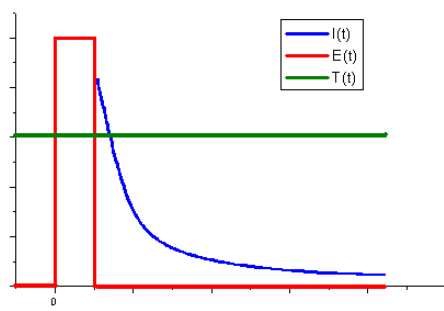


Figura 24 - Diagrama ilustrativo do processo de polarização e despolarização isotérmica das amostras.

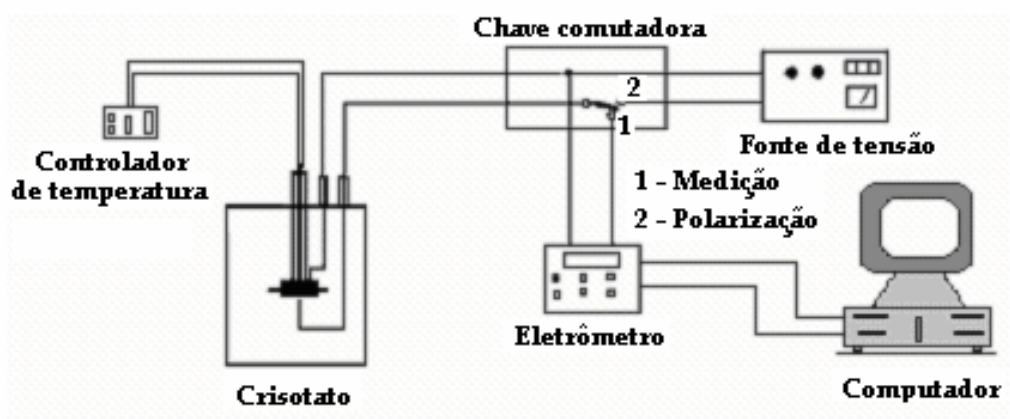


Figura 25 - Esquema demonstrando o conjunto usado para os ensaios de polarização e despolarização isotérmica.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Infravermelho com Transformada de Fourier

Para o estudo dos processos de degradação, foram analisadas as bandas de grupamentos éster (1733 cm^{-1}) e ácido carboxílico (1706 cm^{-1}). Já as insaturações presentes nas cadeias do elastômero foram monitoradas pelos grupamentos *trans* (972 cm^{-1}), vinilideno (880 cm^{-1}) e *cis* ($835, 820$ e 804 cm^{-1}), representados na figura 26.

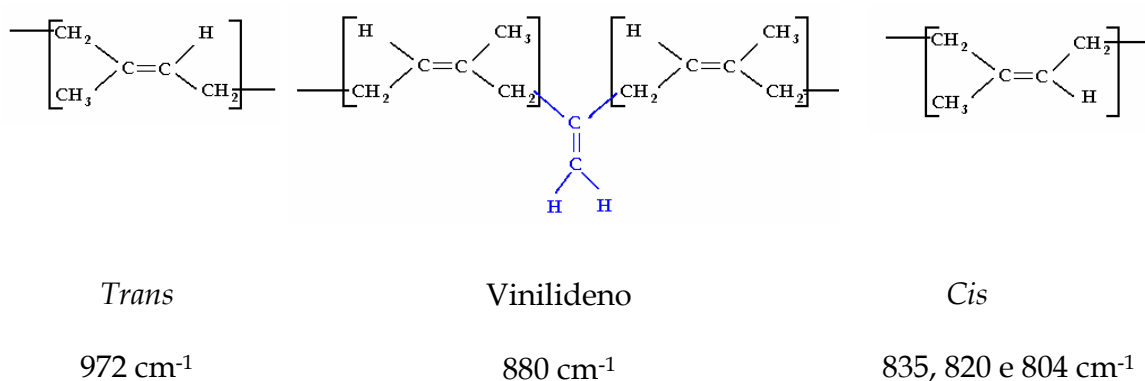


Figura 26 - Ligações moleculares presentes na estrutura da borracha natural.

O índice de ácidos carboxílicos obtido para as amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC são mostrados nas figura 27 a 29.

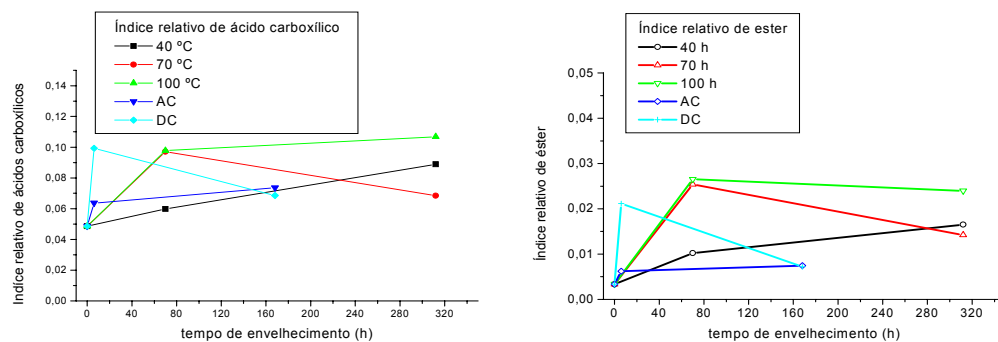


Figura 27 - Índices relativos de ácidos carboxílicos a esquerda e índice relativo de ésteres a direita das amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC.

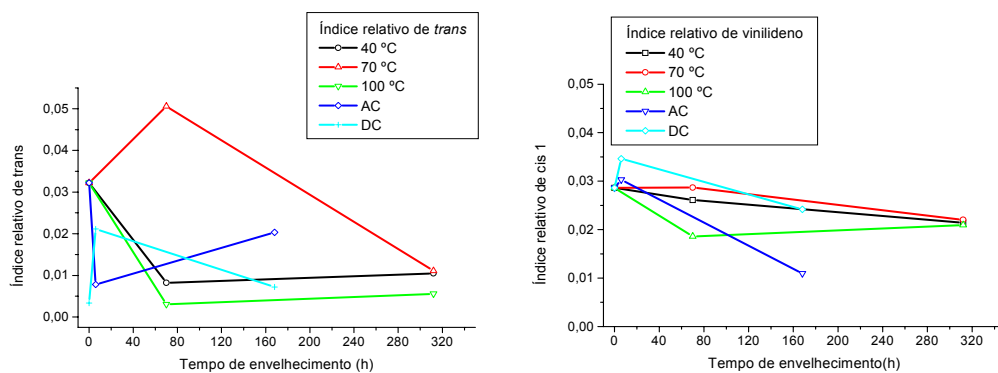


Figura 28 - Índices relativos de *trans* a esquerda e índice relativo de vinilideno a direita para amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC.

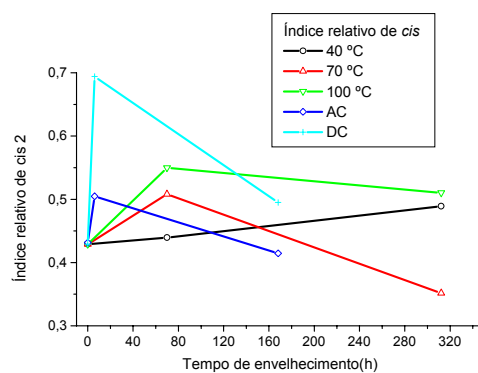


Figura 29 - Índices relativos de *cis* das amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC.

Os resultados obtidos para as amostras envelhecidas termicamente a 40 °C e 100 °C, para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC, e para a amostra envelhecida a 70 °C até 70 h de envelhecimento, mostram uma tendência ao aumento do índice relativo de ácidos carboxílicos e aumento do índice relativo de ésteres. Estes resultados mostram que pode estar ocorrendo cisão de cadeias seguida de oxidação nos pontos de cisão. Outro processo que pode estar ocorrendo é a oxidação dos agentes antioxidantes, bem como a oxidação das terminações de cadeia que possuem lipídeos, num processo denominado de oxidação lipídica [82]. Para a amostra envelhecida a 70 °C após 70 h percebe-se uma tendência a redução dos índices relativos de ácidos carboxílicos e ésteres até 312 h de envelhecimento. Este resultado indica que podem estar ocorrendo liberação dos grupos de ácidos carboxílicos e ésters da cadeia, ou de agentes antioxidantes anteriormente oxidados. Também pode representar a quebra de grupos terminais das cadeias principais que possuem lipídios oxidados. Nestes processos, a liberação destes grupos deve implicar na migração destes produtos para fora do *bulk* do material.

As insaturações representadas pelos índices relativos de *trans*, vinilideno e *cis* apresentam, para as amostras envelhecidas termicamente a 40 °C e 100 °C uma tendência a redução dos índices relativos de *trans* e vinilideno e aumento do índice relativo de *cis*. Estas insaturações representam pontos da cadeia molecular suscetíveis à degradação térmica e oxidativa. O aumento do índice de *cis* representa um possível processo de aumento de entrecruzamentos[83]. Outro processo que pode contribuir para o aumento de insaturações do tipo *cis* é a reação onde ocorre a transformação de insaturações do tipo vinilideno e *trans* em *cis*, que também causa aumento de entrecruzamentos, como pode ser visto na figura 30 (a) e (b). No caso do envelhecimento a 70 °C, percebe-se um aumento das insaturações *trans*, vinilideno e *cis* nas primeiras 70 h de envelhecimento, seguido de uma queda até 312 h de envelhecimento. O aumento destas insaturações pode ser um

indicativo de que o processo de entrecruzamento está ocorrendo e sua redução implica em cisão de cadeias.

Para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC percebe-se redução da insaturação *trans* e aumento das insaturações vinilideno e *cis* para as primeiras 6 h de envelhecimento, possivelmente devido ao entrecruzamento das insaturações, como pode ser visto na figura 30 (b). Após 6 h de envelhecimento tem-se um aumento da insaturação *trans* e redução das insaturações vinilideno e *cis* até 168 h de envelhecimento, como pode ser visto na figura 30 (d). O aumento das insaturações vinilideno e *cis* implicam em aumento de entrecruzamento nos pontos de insaturação *trans*.

Para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC, percebe-se um aumento dos três tipos de insaturações avaliados até as 6 primeiras horas de envelhecimento, indicando aumento de entrecruzamentos por estes tipos de insaturações seguido de uma redução das três insaturações até 168 h de envelhecimento, indicando cisão de cadeias nestes pontos de insaturação.

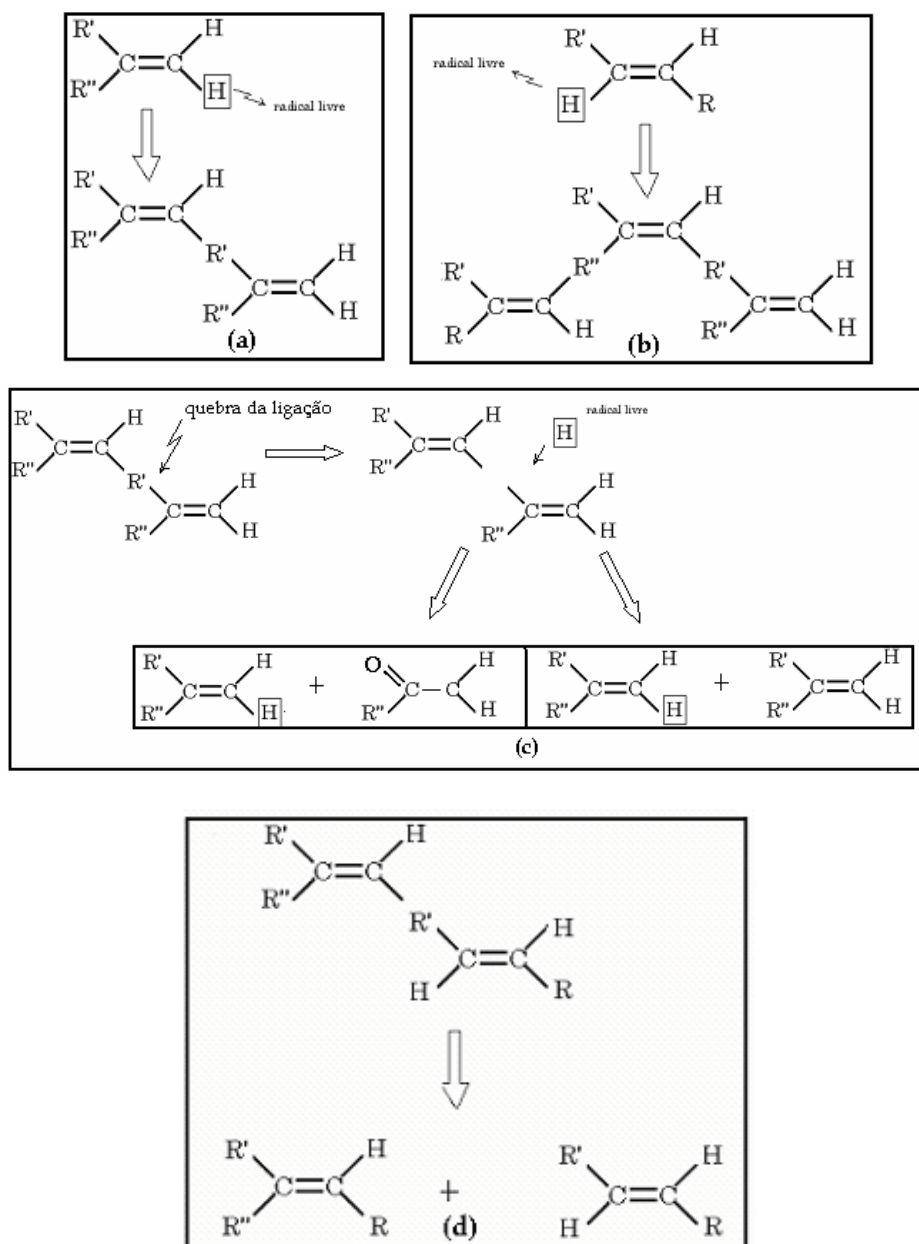


Figura 30 – Em todas as figuras R, R' e R'' representam continuação das cadeias moleculares. (a) Reação de quebra da insaturação vinilideno e transformação para *cis 2*, gerando entrecruzamento. (b) Reação de conversão de insaturação *trans* em *cis 2*. (c) Reação de quebra de insaturação *cis 2* gerando insaturação vinilideno. (d) Reação de conversão de insaturação *cis 2* gerando insaturação *trans*.

5.2 – Difractometria de Raios-X

A medida de difratometria de raios-X foi realizada com o objetivo de verificar se as amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC apresentavam processo de cristalização, em função das alterações de insaturações observadas no FTIR. Assim, foram feitos os difratogramas de raios-X apenas das amostras envelhecidas termicamente em tempos de 70 h e 312 h e para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC durante 6 h e 168 h.

Como as amostras não se apresentam com superfícies perfeitamente paralelas e espessura uniforme, os difratogramas de raios-X se apresentam com linhas de base deslocadas como pode ser visto nas figura 31 a 35.

Para se realizar uma comparação, tomou-se um índice comparativo, que resulta da razão entre as contagens do pico de cristalinidade em 37° e o pico da região amorfa localizado em 19° , indicados nos gráficos pelas setas. A razão entre os picos, em todos os casos apresentou valor de 0,85 mostrando, portanto, que não ocorre alteração da fração amorfa do material, ou seja, não ocorre cristalização das amostras. Este resultado confirma as informações obtidas através do FTIR, onde se verificou que ocorre um aumento de entrecruzamento. Os picos de cristalinidade que aparecem no difratograma referem-se ao óxido de zinco, magnésio e silício [84].

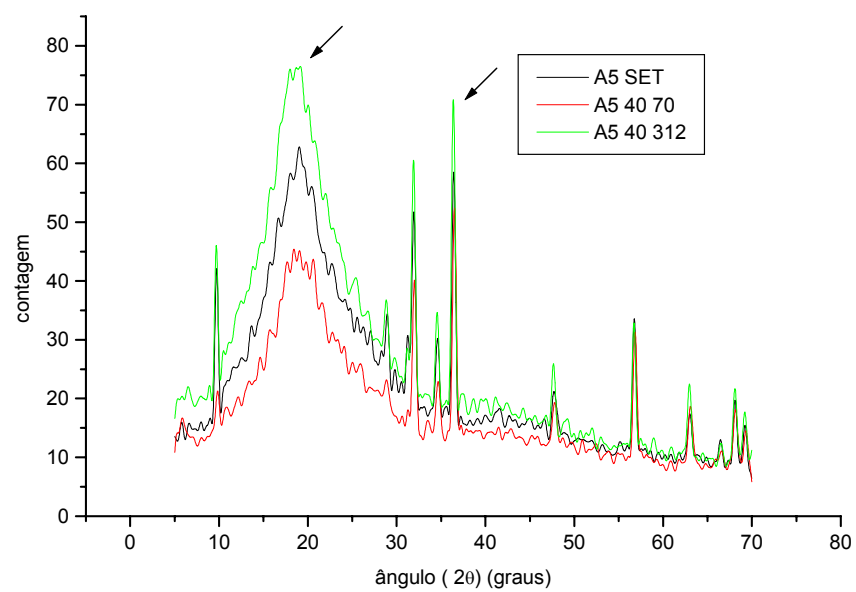


Figura 31- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas a 40 °C.

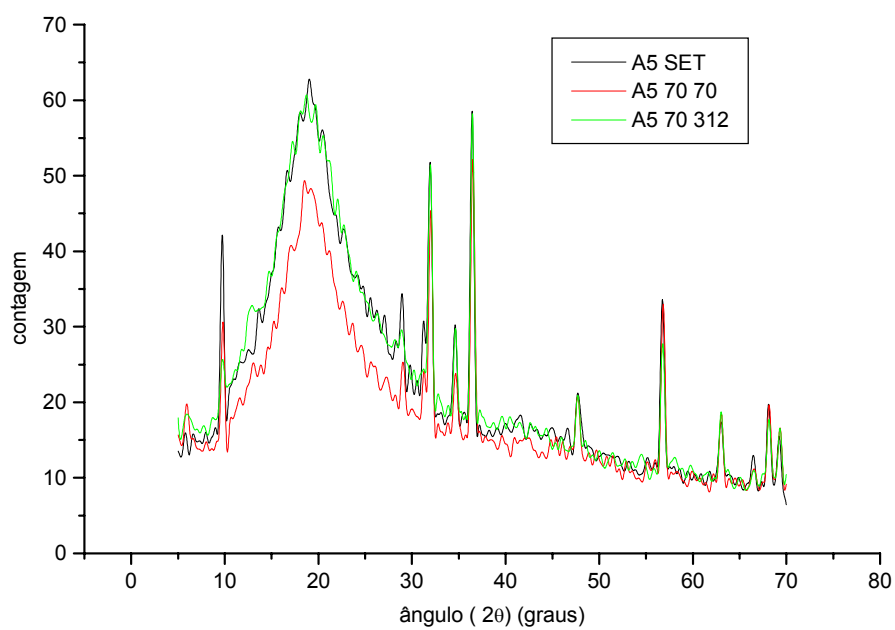


Figura 32- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas a 70 °C.

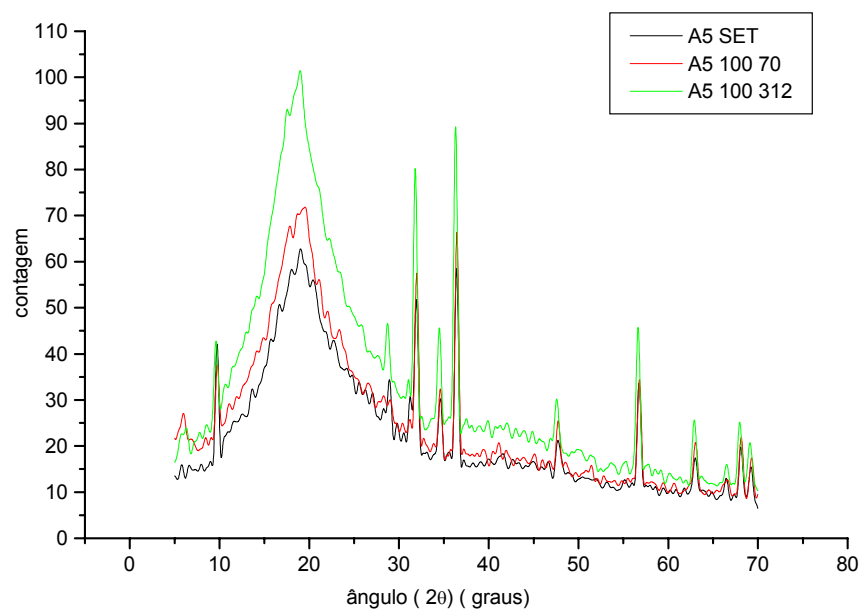


Figura 33 - Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas a 100 °C.

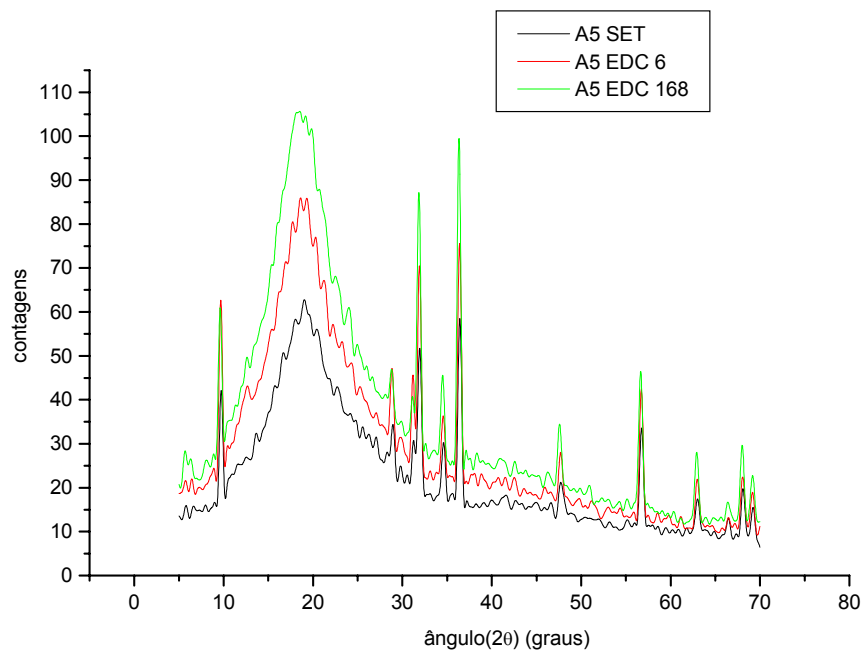


Figura 34- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC.

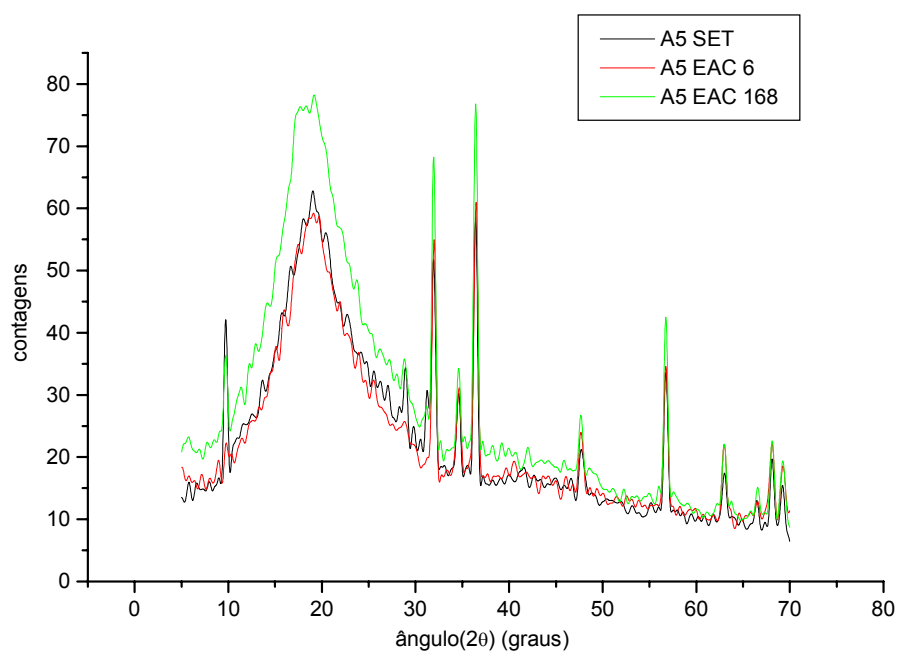


Figura 35- Difratoograma de Raios-X para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC.

5.3 – Análise Mecânica

Medidas de DMTA foram realizadas, onde se avaliou o comportamento do escoamento das amostras envelhecidas termicamente por 312 h e das amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC por 6 h e 168 h, comparadas à amostra que não sofreu envelhecimento (SET), na temperatura em que as medidas de despolarização isotérmica foram realizadas, ou seja, 22 °C. O objetivo desta medida é avaliar o entrecruzamento das cadeias a partir do escoamento, pois os resultados do FTIR mostram a variação do entrecruzamento avaliando-se as insaturações, onde não se pode avaliar o entrecruzamento provocado pelas pontes de enxofre. Estes resultados podem ser vistos nos gráficos das figuras 36 e 37.

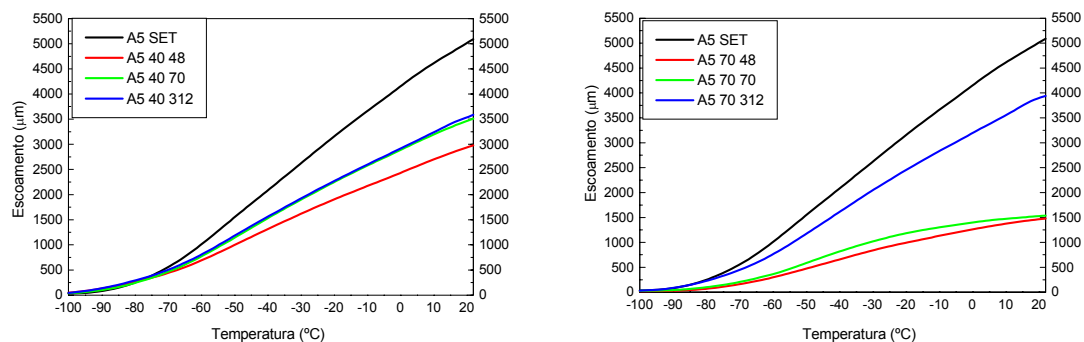


Figura 36- A esquerda escoamento das amostras envelhecidas a 40 °C e a direita o escoamento das amostras envelhecidas a 70 °C.

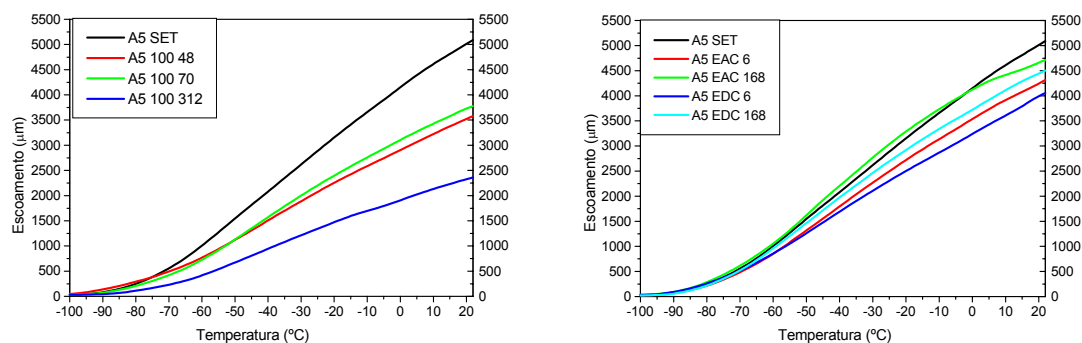


Figura 37 - A esquerda escoamento das amostras envelhecidas a 100 °C e a direita o escoamento das amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC.

Os resultados dos escoamentos obtidos por meio do DMTA a 22 °C podem ser visualizados no gráfico da figura 38.

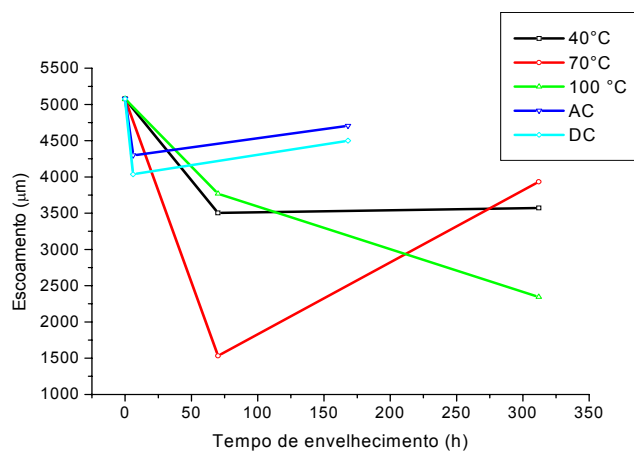


Figura 38 - Valores dos escoamentos a 22 °C das amostras envelhecidas termicamente e em campo elétrico AC e DC em função do tempo de envelhecimento.

Observa-se para todas as amostras envelhecidas termicamente uma redução do escoamento nas primeiras 70 h de envelhecimento. Para a amostra envelhecida a 40 °C ocorre uma tendência a estabilização do escoamento até 312 h de

envelhecimento. Para a amostra envelhecida a 70 °C percebe-se uma tendência ao aumento do escoamento até 312 h de envelhecimento, e para a amostra envelhecida a 100 °C uma tendência a redução do escoamento. No caso das amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC tem-se uma tendência a redução do escoamento até 6 h de envelhecimento seguido de um aumento do escoamento até 168 h de envelhecimento.

A redução do escoamento das amostras é um indicativo de que está ocorrendo um aumento de entrecruzamentos, ou aumento de massa molar. No caso do aumento de entrecruzamentos, estes podem estar ocorrendo pelo processo de pós-cura por enxofre, bem como pelo entrecruzamento nas insaturações das cadeias.

Outro processo de cura que pode ocorrer na borracha natural é a chamada reticulação oxidativa. Nesse processo os grupos oxidados produzem entrecruzamento de cadeias. O aumento de massa molar pode ocorrer por meio da ligação entre terminações de cadeias ou entre terminações de cadeias quebradas.

O aumento do escoamento está ligado diretamente ao processo de cisão de cadeias ou a quebra de ligações de enxofre. As ligações de enxofre no processo de cura convencional são normalmente monossulfídicas ($\sim C-S \sim$) e disulfídicas ($\sim S-S \sim$), onde a energia destas ligações é da ordem de 295-340 kJ/mol e 266-281 kJ/mol, podendo ser quebradas durante o envelhecimento térmico[83].

5.4 - Tensão Alternada e Corrente Elétrica de Fuga

Os gráficos de corrente elétrica em função da tensão elétrica permitem identificar as possíveis alterações na impedância da amostra, sendo estas relacionadas ao envelhecimento do material, como discutido na secção 5.7.

Os resultados obtidos são apresentados nos gráficos das figuras 39 a 43.

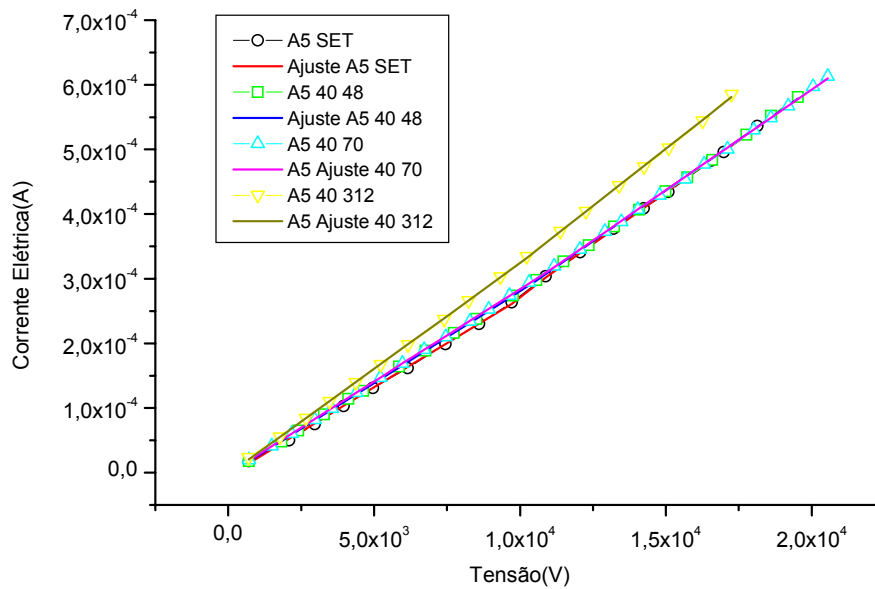


Figura 39 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida a 40 °C.

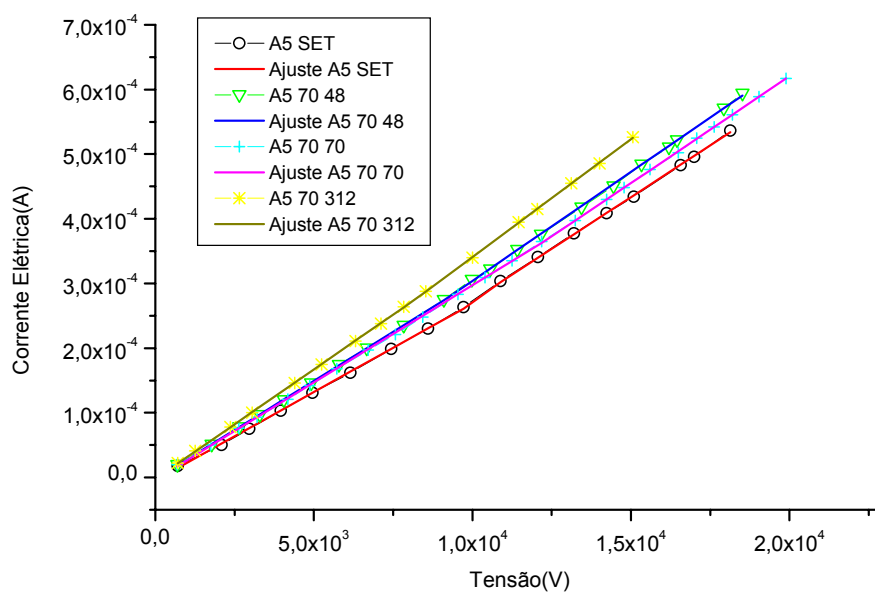


Figura 40 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida a 70 °C.

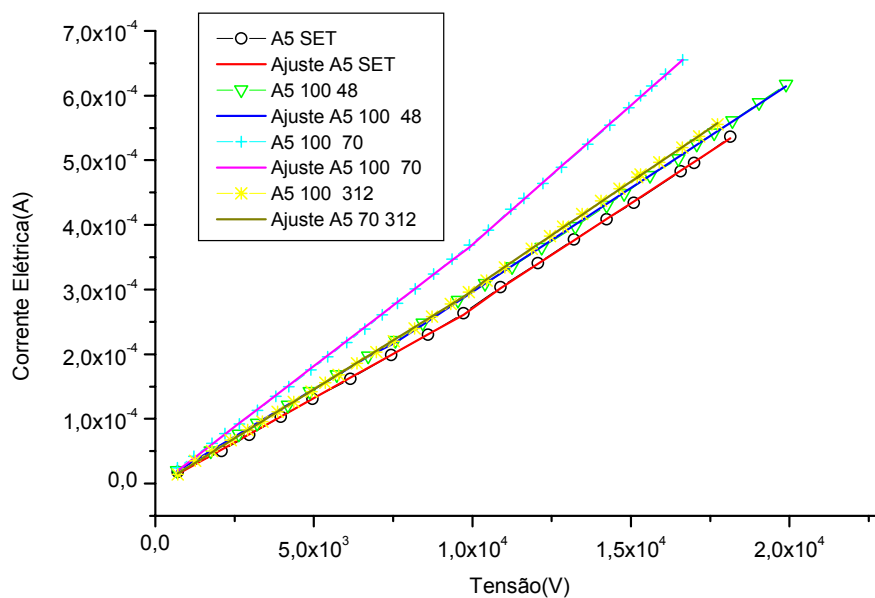


Figura 41 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida a 100 °C..

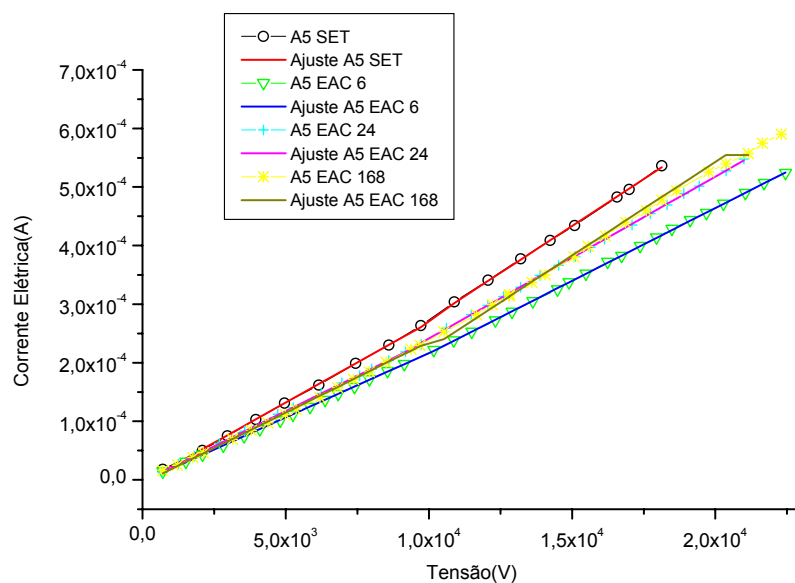


Figura 42 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m.

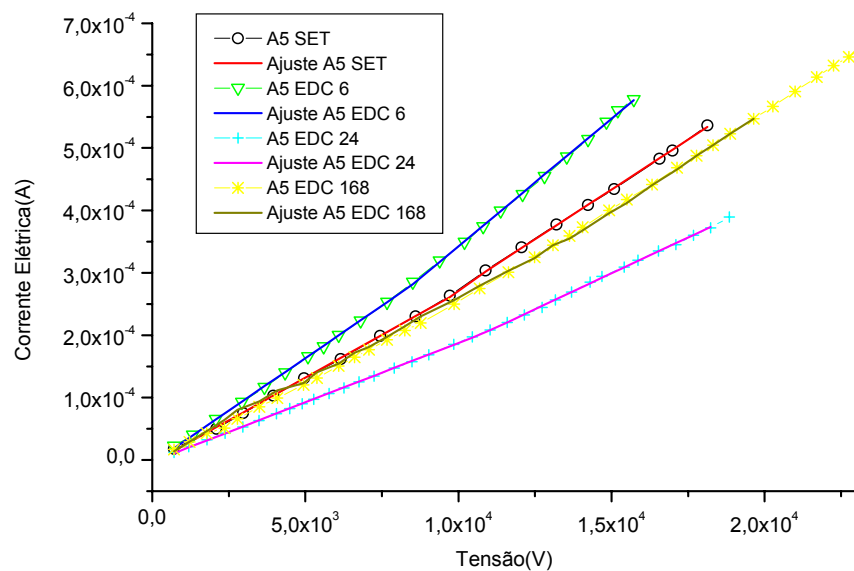


Figura 43 - Tensão e corrente RMS da amostra A5 envelhecida em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.

Da equação 67 pode-se, por meio do ajuste aos dados experimentais, determinar o valor da $\tan \delta$. Com este valor pode-se determinar a condutividade AC da amostra. Porém, é mais interessante a análise da mudança da inclinação da curva I versus U , pois esta pode trazer informações sobre a evolução do envelhecimento do material ensaiado. Assim, fazendo-se um simples ajuste linear do tipo $I = \alpha U + A$ onde α é a inclinação da reta e A o coeficiente linear, para valores de U menores que U_1 do gráfico da figura 11, e $I = \beta U + B$ onde β é a inclinação da reta e B o coeficiente linear, para valores de U entre U_2 e U_1 . Assim, serão determinados os parâmetros α e β necessários para esta interpretação. O resultado da razão entre as inclinações $\frac{\beta}{\alpha}$ obtidos através dos ajustes estão apresentados no gráfico da figura 44.

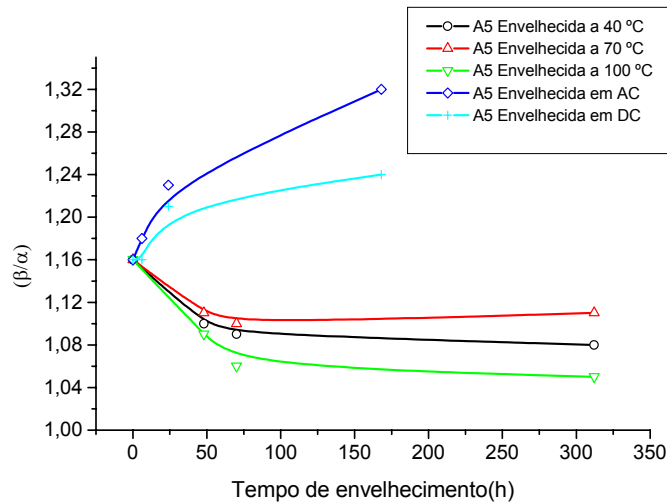


Figura 44 – Comportamento da razão β/α da curva corrente elétrica em função da tensão RMS, em função do tempo e forma de envelhecimento.

Observa-se que em todas as situações de envelhecimento térmico a razão entre as inclinações decresce. Para o envelhecimento em campo elétrico AC e DC, a

situação é inversa, sendo mais acentuada para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC.

A não linearidade da curva da tensão AC em função da corrente elétrica AC pode ser um indicativo de que existem vazios internos nas amostras, onde ocorrem descargas parciais. Estes vazios são inerentes ao processo de fabricação e podem conter gases em seu interior, os quais são facilitadores das descargas parciais [85,86].

No caso da borracha natural, com o avanço do processo de envelhecimento, internamente existe um processo competitivo entre o efeito de pós-cura, entrecruzamento em insaturações das cadeias e cisão das cadeias moleculares, além do processo de oxidação[87,88]. Enquanto este processo competitivo ocorre, a taxa de oxidação do material é baixa, tornando-o mais entrecruzado, reduzindo as distâncias entre as cadeias moleculares, ou seja, diminuindo o volume livre.

Assim, para o caso do envelhecimento térmico, dois fatores poderão ser a princípio responsáveis pela redução da razão entre as inclinações:

- i) O tratamento térmico provoca uma redução do nível de gases dentro do material, reduzindo o processo de ionização.
- ii) O maior número de cadeias entrecruzadas reduz o tamanho dos vazios, reduzindo o nível de gases.

Estes resultados podem ser confirmados por meio do FTIR, onde se percebe uma tendência ao aumento de entrecruzamento em pontos de insaturação da cadeia, e na análise de escoamento obtida pela técnica do DMTA, onde se percebe a tendência ao processo de pós-cura.

Para a amostra envelhecida a 70 °C, é observado um comportamento diferenciado em relação as demais amostras envelhecidas termicamente, onde ocorre um ligeiro aumento da razão entre as inclinações. Este aumento pode estar

associado ao aumento do volume livre do material que ocorre em função da prevalência do processo de cisão aos processos de entrecruzamento por insaturações e pós-cura.

Para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC tem-se um aumento da razão entre as inclinações. Este aumento pode ser um indicativo de que, durante o envelhecimento elétrico AC, houve uma melhor distribuição e dispersão de cargas e aditivos pelo volume do material, aumentando desta forma o espaço livre médio dos vazios. Os resultados do FTIR mostram que existe uma tendência até 6 h de envelhecimento ao aumento de insaturações, seguido de uma redução, indicando cisão de cadeias. Na análise do DMTA percebe-se uma tendência de redução do escoamento nas 6 h iniciais de envelhecimento, seguido de aumento do escoamento, indicando quebra de cadeias. Estes resultados indicam que está ocorrendo um aumento do volume livre dentro do material, justificando desta forma o aumento das razões entre as inclinações. O principal processo de degradação da borracha natural é a oxidação, da qual surgem radicais livres de peróxido que se propagam pelo material cisando as cadeias moleculares[89]. A ação do campo elétrico pode ser um agente que facilita o surgimento de radicais livres que podem atuar como agentes de cisão da cadeia principal ou se movimentarem dentro do material. Adiciona-se a este fato a injeção de portadores de carga elétrica tanto no caso AC (menos intenso) como no caso DC (mais intenso), durante o processo de envelhecimento. As cargas elétricas se distribuem em torno de imperfeições, impurezas, aditivos etc. Este acúmulo de cargas elétricas pode produzir dois efeitos:

- i) Afastar as cadeias ou as regiões em torno da qual se distribuem.
- ii) Devido ao acúmulo de portadores de carga estes aumentam o processo de condução no volume do material durante os ensaios.

O aumento percentual da razão entre os coeficientes é um demonstrativo do avanço dos processos que provocam mudanças na estrutura interna das amostras ou no tamanho dos defeitos internos, ou como a ação do campo elétrico sobre o material pode afetar seu comportamento mecânico e elétrico.

Uma informação importante que pode ser extraída das curvas de tensão AC e corrente elétrica AC é que as amostras possuem uma tensão de transição (ou tensão de ionização)[64] com valor médio de 9 kV. Para este valor de tensão, tem-se um campo elétrico da ordem de 15 MV/m. No caso das ferramentas confeccionadas em borracha natural, o campo elétrico médio aplicado durante os ensaios de rotina é da ordem de 12,5 MV/m. Assim, um importante resultado pode ser obtido, onde se sabe que as ferramentas de linha viva são ensaiadas abaixo da tensão de ionização, tendo assim reduzida a ação de envelhecimento elétrico sobre o material.

A aplicação desta técnica mostra que, para ensaios realizados em ferramentas de linha viva, um acompanhamento da evolução da corrente RMS em função da tensão RMS aplicada sobre a amostra poderá fornecer informações do comportamento do material ao longo do tempo.

5.5 – Tensão Contínua Aplicada e Corrente de Fuga

Os resultados experimentais são analisados por meio da densidade de corrente elétrica (J) e do campo elétrico (E), onde a densidade de corrente elétrica é dada pela razão entre a corrente elétrica medida pelo eletrômetro e a área dos eletrodos, e o campo elétrico é dado pela razão entre a tensão aplicada e a espessura da amostra. A curva obtida no gráfico da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico em escala log-log é mostrada nas figuras 45 a 49.

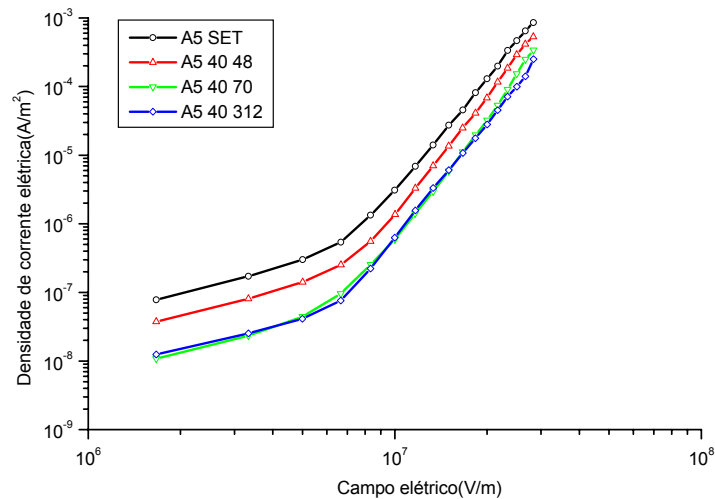


Figura 45 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas termicamente a 40 °C.

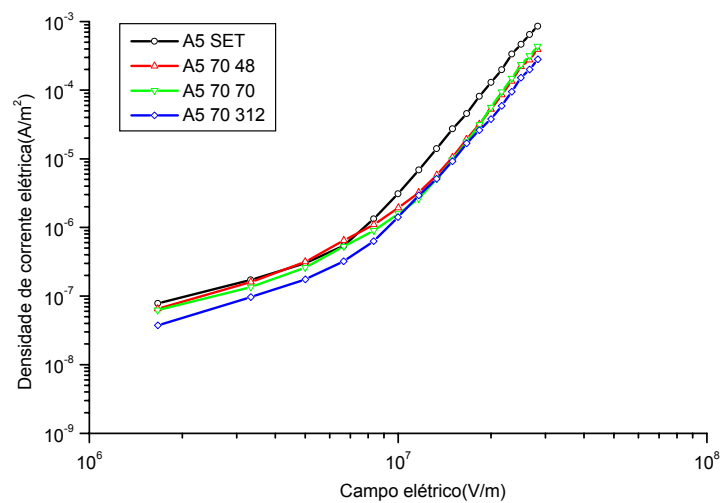


Figura 46 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas termicamente a 70 °C.

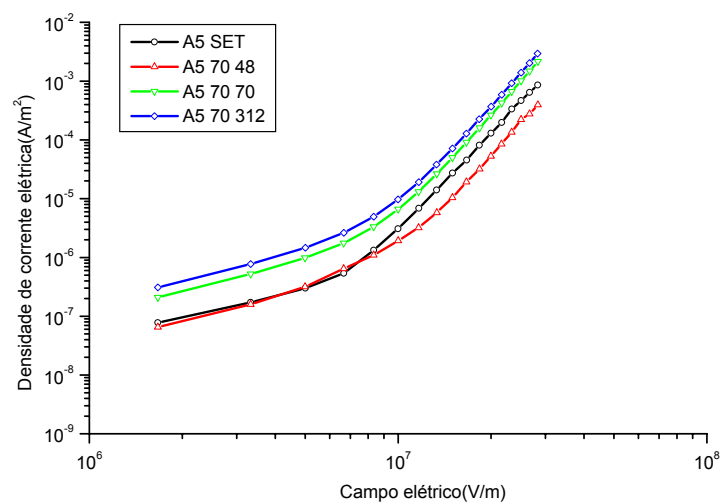


Figura 47 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas termicamente a 100 °C.

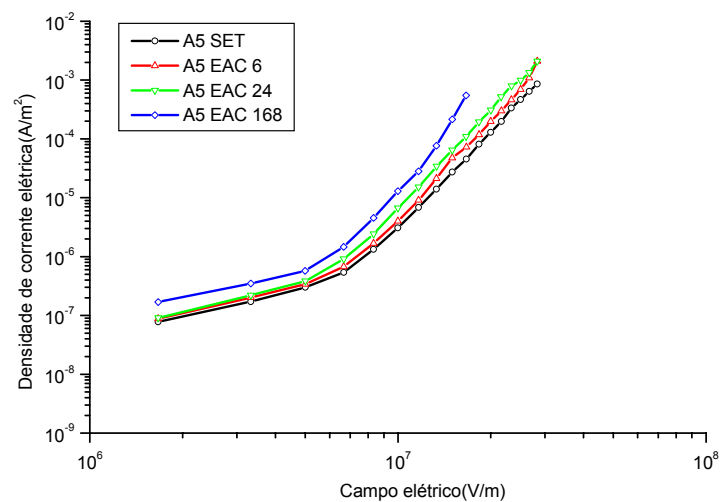


Figura 48 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m.

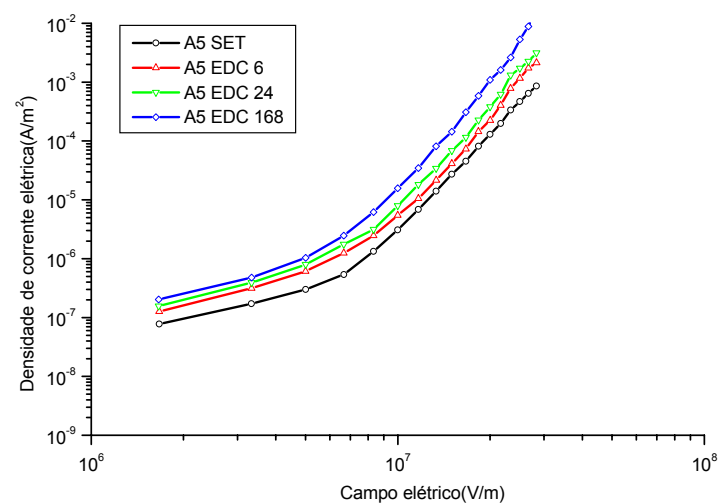


Figura 49 – Curva da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.

Percebe-se nos gráficos das figuras 45 a 49 um comportamento não linear da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado. O comportamento não linear indica que existem pelo menos dois mecanismos de condução diferentes no material. Uma forma experimental prática para se identificar quais mecanismos estão presentes no processo de condução das amostras é avaliar a inclinação das duas regiões obtidas nos gráficos [91]. Na primeira região obteve-se uma inclinação média de 1,21, e para a região da curva que apresentou a não linearidade, obteve-se uma inclinação média de 5,5.

Os mecanismos de condução que podem estar associados ao material isolante, e que podem ser observados pela técnica da tensão DC são classificados como:

- i) Baixo campo elétrico: Condução ôhmica e condução iônica.
- ii) Alto campo elétrico: Condução controlada pelos eletrodos, podendo ocorrer por meio dos efeitos Schottky e Fowler-Nordheim. Condução controlada pelo *bulk*, podendo ocorrer por meio dos mecanismos *SCLC*, *hopping* ou Poole-Frenkel.

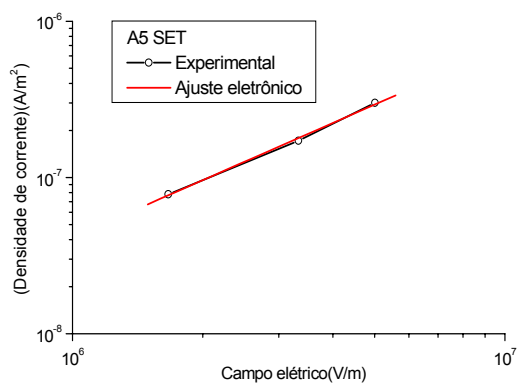
Para se avaliar os possíveis processos envolvidos na condução em baixo campo elétrico, deve-se construir o gráfico da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico em escala log por log e ajustar os resultados às funções:

$$J = \Psi E \exp\left(-\frac{\Delta E_e}{kT}\right) \quad \text{para o caso eletrônico.} \quad (79)$$

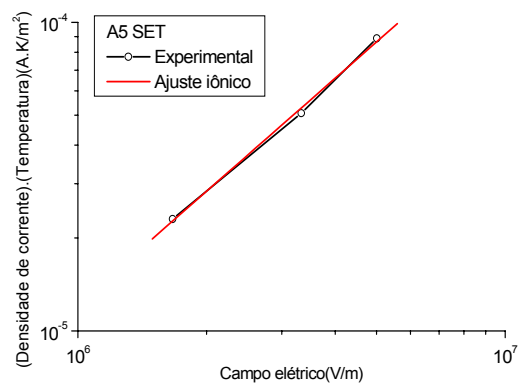
$$J = X \frac{E}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) \quad \text{para o caso iônico.} \quad (80)$$

onde Ψ é um fator que depende da densidade de estados disponíveis para a condução e X é uma constante para a condução iônica dada por $X = \frac{q^2 a^2 \nu_0(T) N}{kT}$ sendo q a carga elétrica do íon, a a distância de salto do íon, N concentração de formação de sítios para saltos iônicos, ν_0 a frequência de escape dos íons.

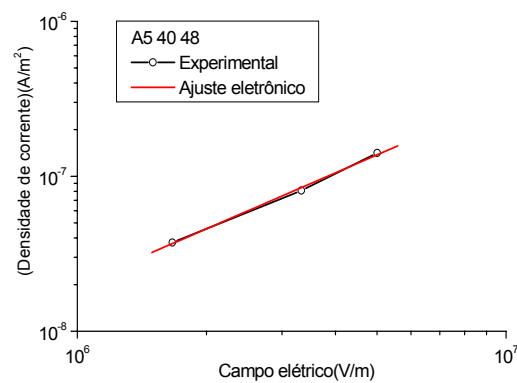
Na figura 50 de I até XXXII são apresentados os resultados obtidos com os ajustes para o caso eletrônico e iônico em baixo campo elétrico.



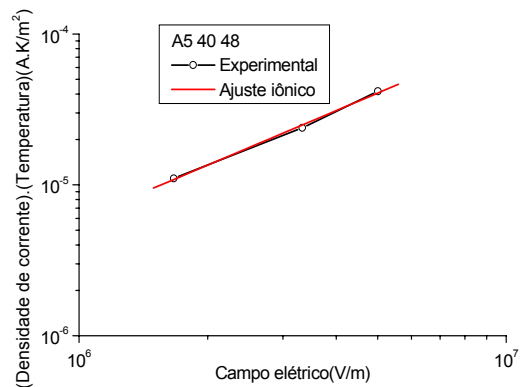
(I)



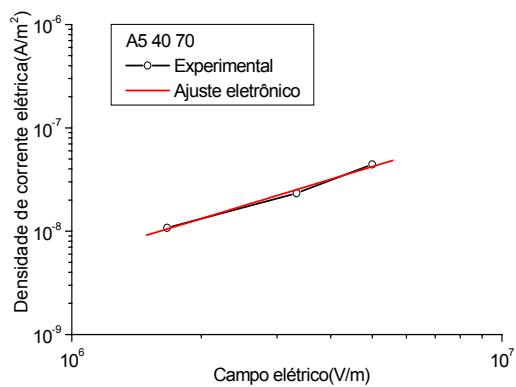
(II)



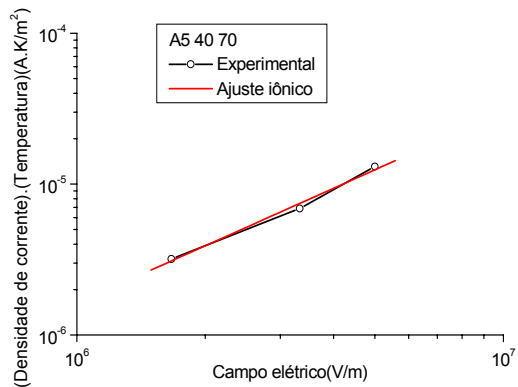
(III)



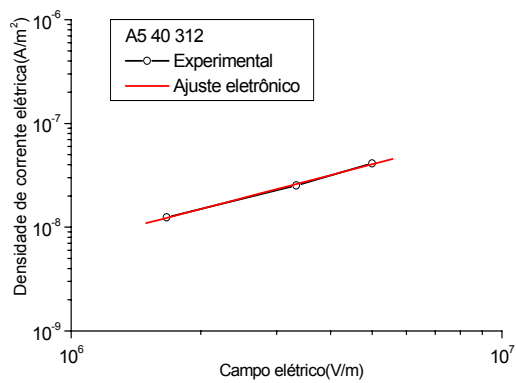
(IV)



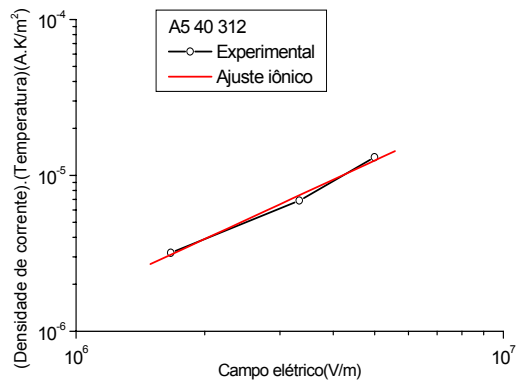
(V)



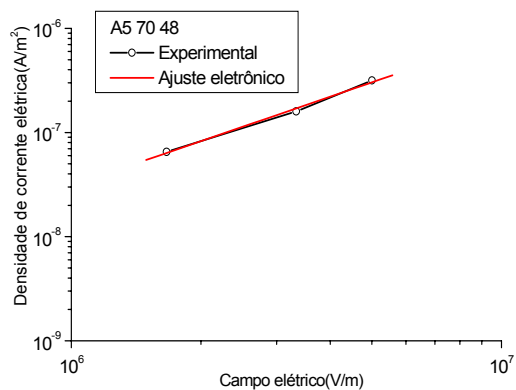
(VI)



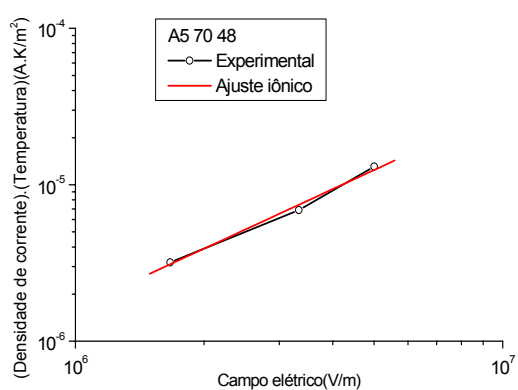
(VII)



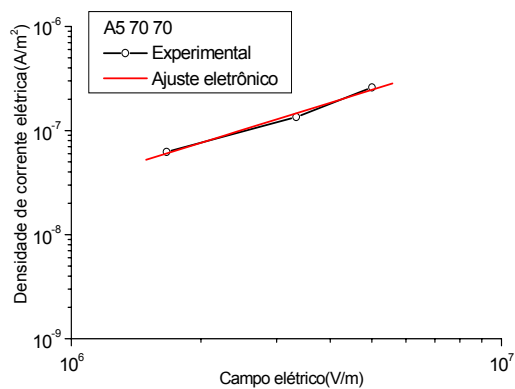
(VIII)



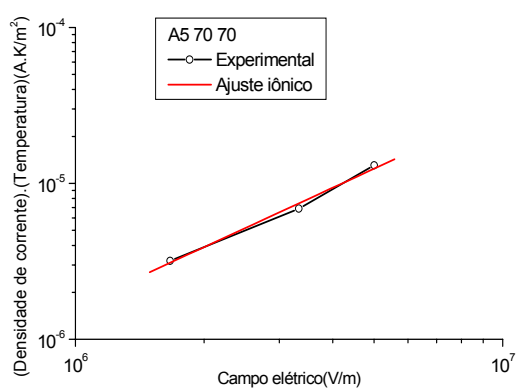
(IX)



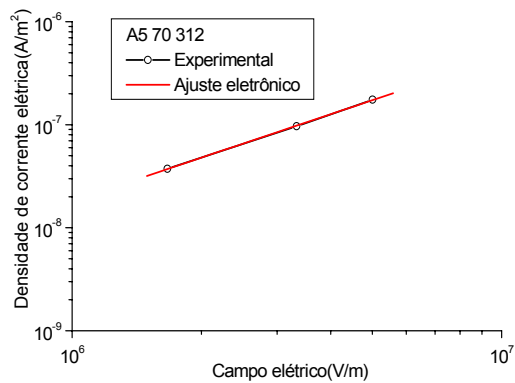
(X)



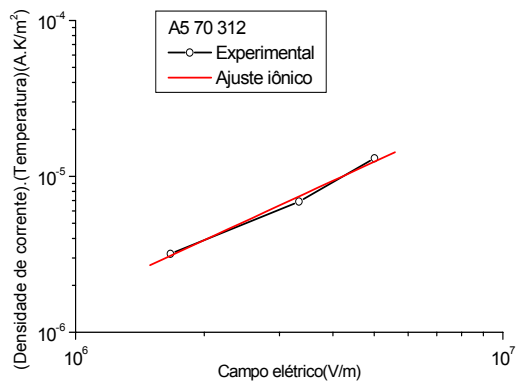
(XI)



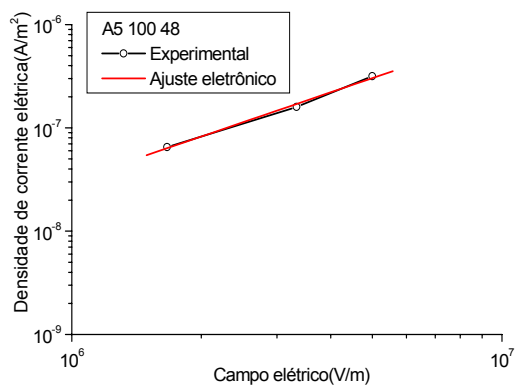
(XII)



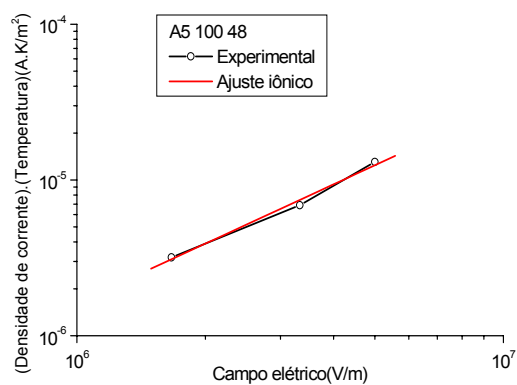
(XIII)



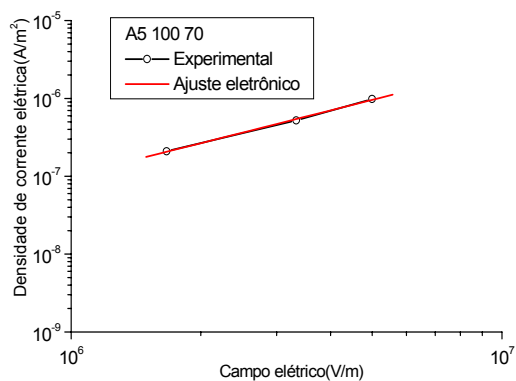
(XIV)



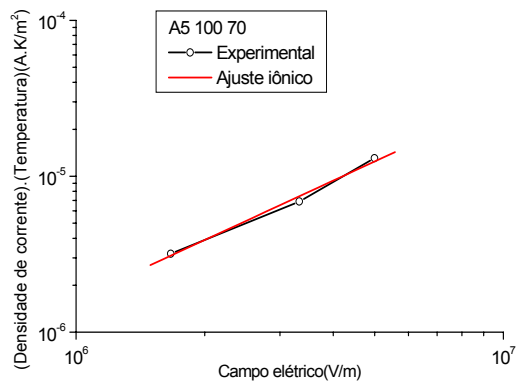
(XV)



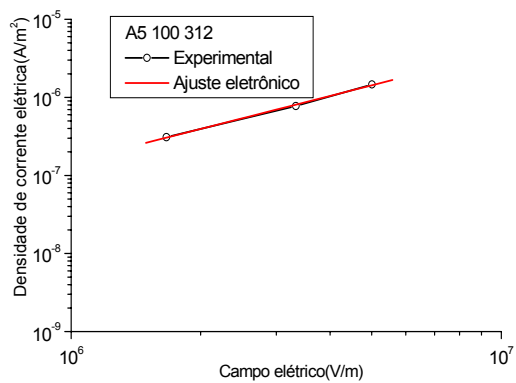
(XVI)



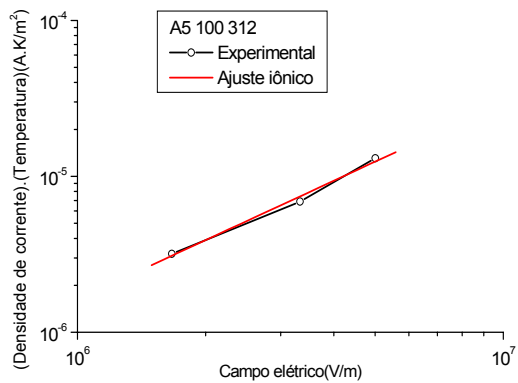
(XVII)



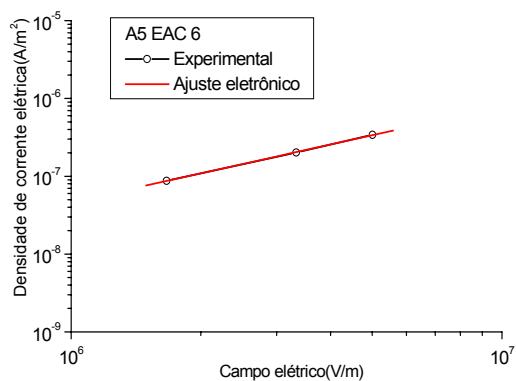
(XVIII)



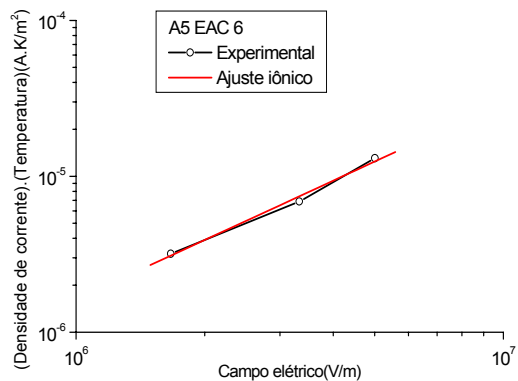
(XIX)



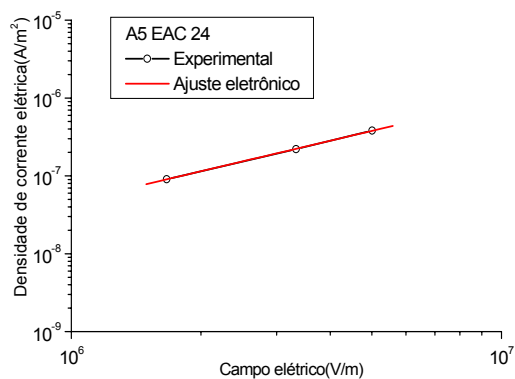
(XX)



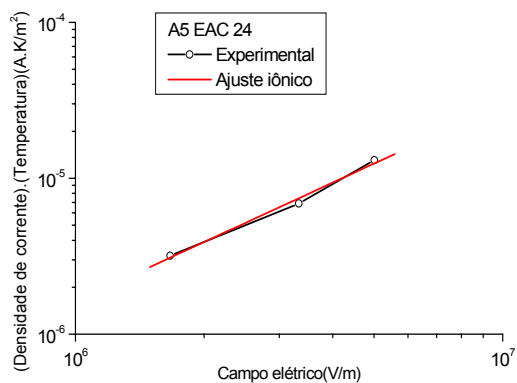
(XXI)



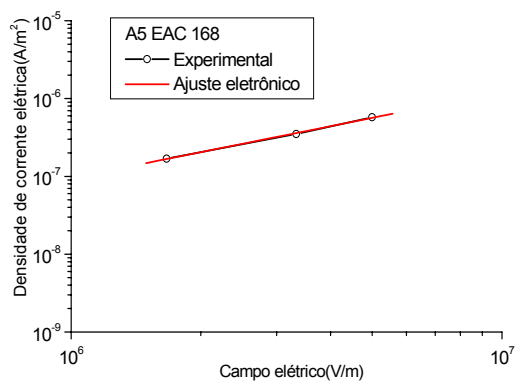
(XXII)



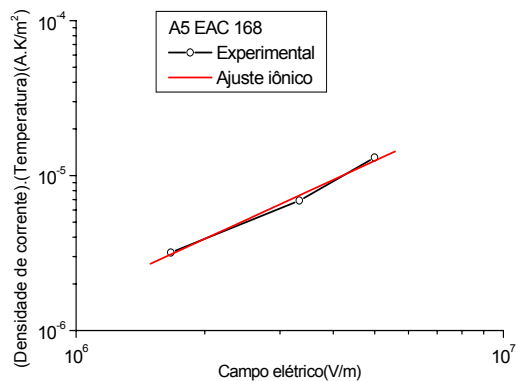
(XXIII)



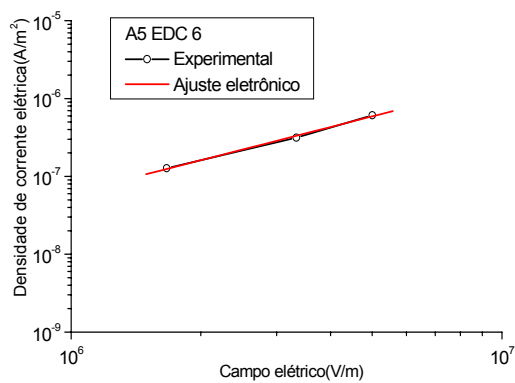
(XXIV)



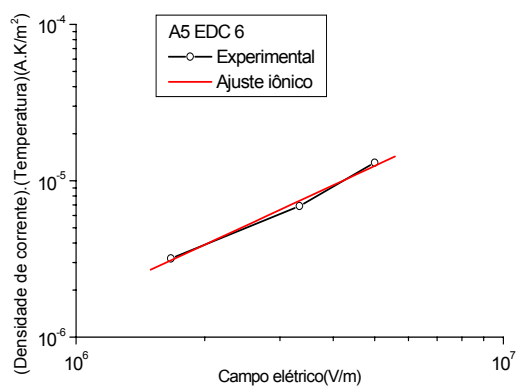
(XXV)



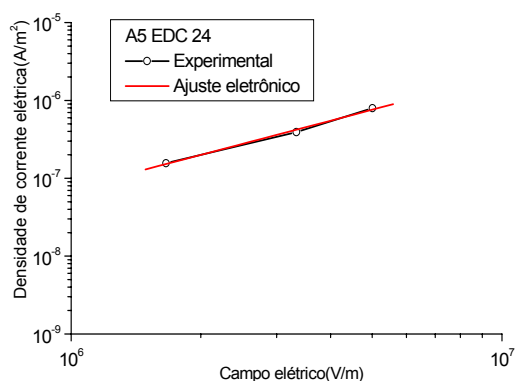
(XXVI)



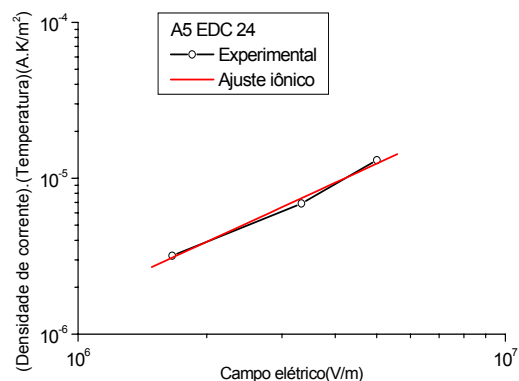
(XXVII)



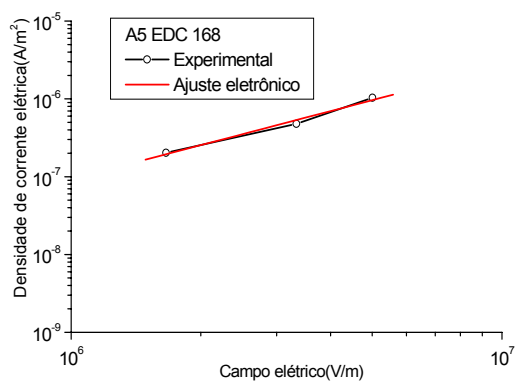
(XXVIII)



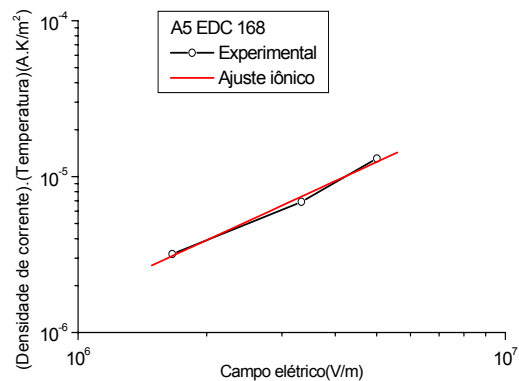
(XXIX)



(XXX)



(XXXI)



(XXXII)

Figura 50– Os gráficos de I a XXXII mostram o ajuste para os processos de condução eletrônico e iônico para baixo campo elétrico, onde se pode perceber a boa qualidade do ajuste para os dois casos.

Os resultados obtidos para os possíveis mecanismos de condução em baixo campo elétrico, onde existe a dependência linear entre densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico, mostram que se torna difícil identificar se o processo de condução é eletrônico ou iônico. Os dois casos se tornam possíveis em função da qualidade do ajuste obtido, porém, sua confirmação deve ser feita por

meio de medida da condutividade das amostras de borracha natural em função da temperatura, técnicas que não estão no escopo deste trabalho.

Os efeitos dos eletrodos devem ser avaliados por meio dos efeitos Schottky e Fowler-Nordheim. O efeito Fowler-Nordheim não se aplica às amostras estudadas, pois ele ocorre em campos elétricos da ordem de 10^9 V/m, valores não atingidos nos experimentos realizados. O efeito Schottky deve ser avaliado por meio da equação 62, onde é construído o gráfico de $\log\left(\frac{J}{T^2}\right)$ em função de \sqrt{E} . Os resultados obtidos mostram um bom grau de ajuste da função aos dados experimentais. Uma forma de se avaliar a validade do modelo é determinar o valor da permissividade elétrica do material por meio da inclinação da reta obtida no ajuste. Os resultados são apresentados nos gráficos da figuras 51 a 58.

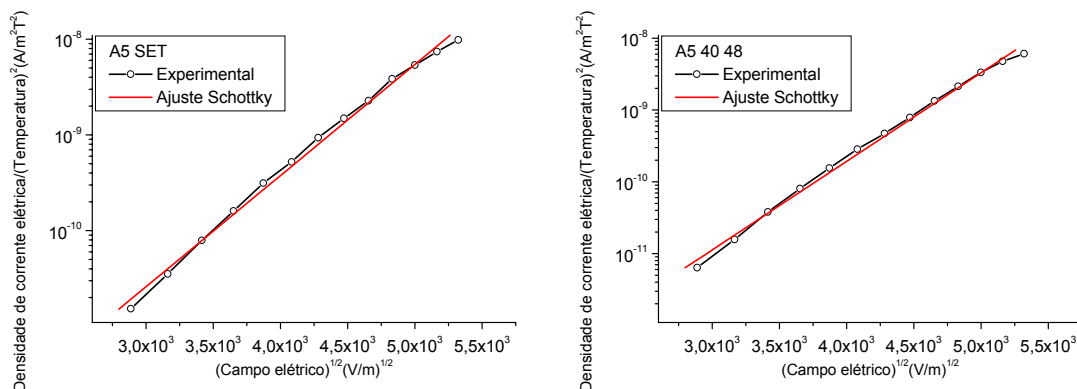


Figura 51 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 SET foi 2,81 e para a amostra A5 40 48 foi 2,75.

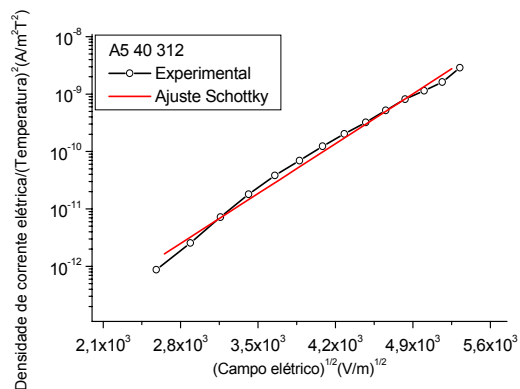
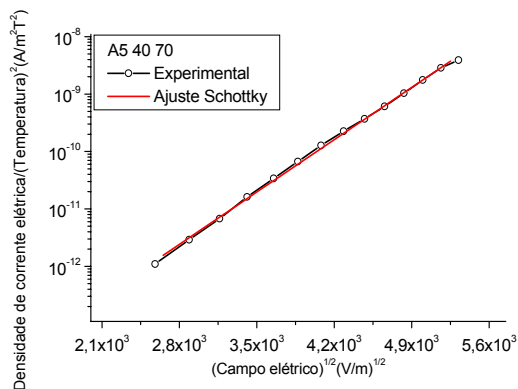


Figura 52 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 40 70 foi 2,64 e para a amostra A5 40 312 foi 2,21.

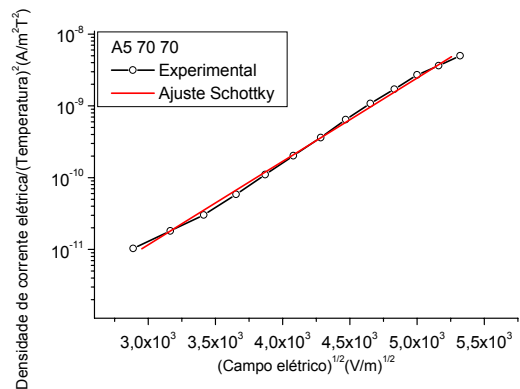
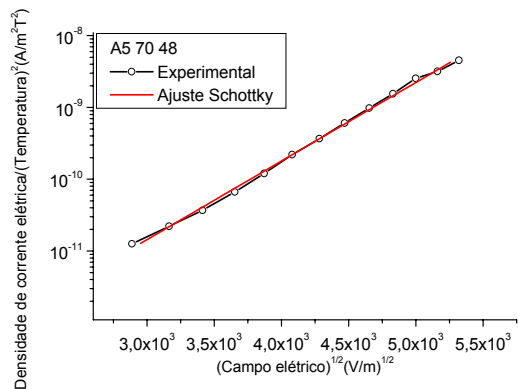


Figura 53 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 70 48 foi 2,66 e para a amostra A5 70 70 foi 2,64.

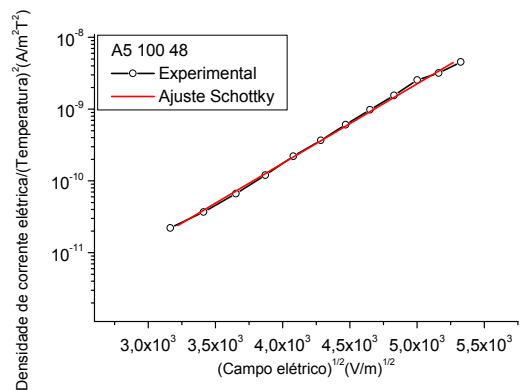
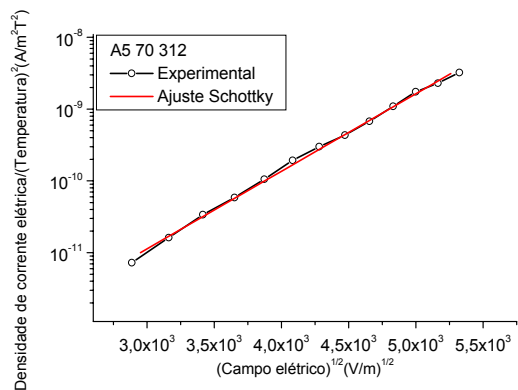


Figura 54 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 70 312 foi 2,46 e para a amostra A5 100 48 foi 2,70.

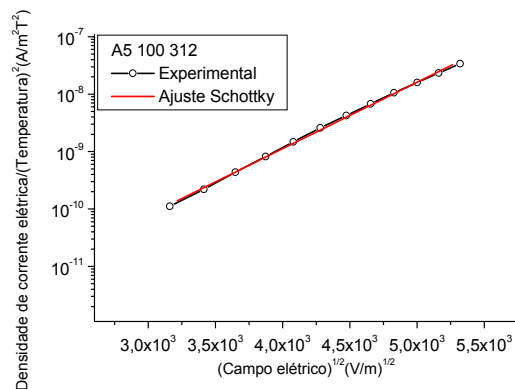
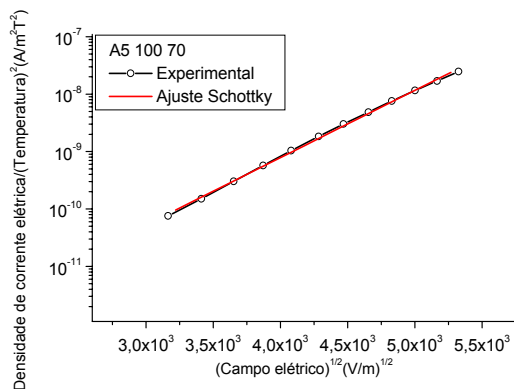


Figura 55 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 100 70 foi 2,65 e para a amostra A5 100 312 foi 2,70.

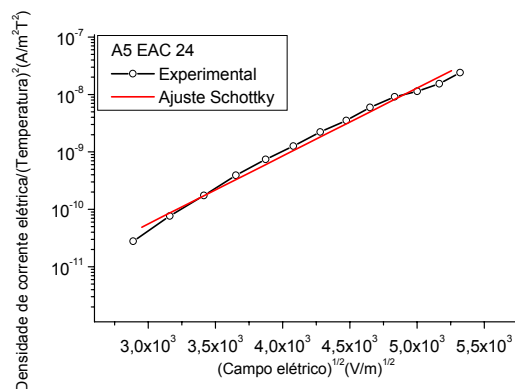
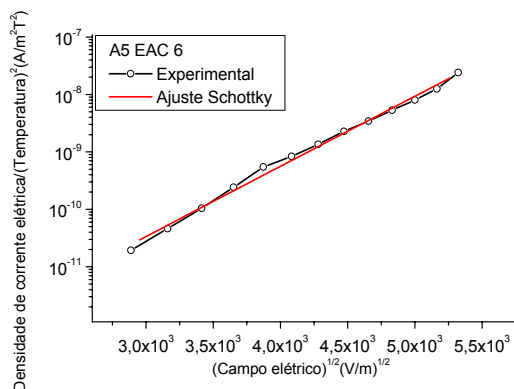


Figura 56 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 EAC 6 foi 2,80 e para a amostra A5 EAC 24 foi 2,87.

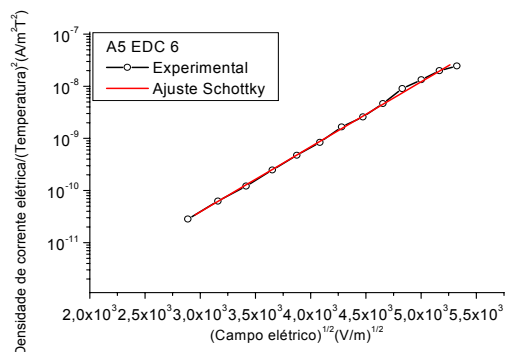
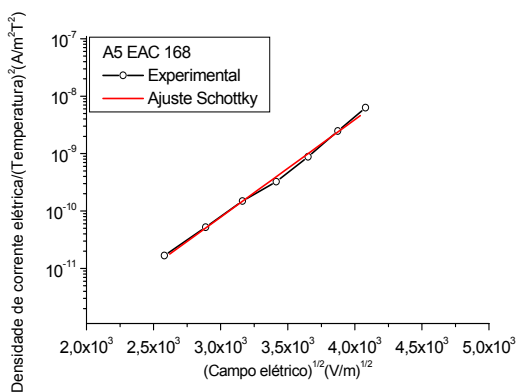


Figura 57 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 EAC 168 foi 2,99 e para a amostra A5 EDC 6 foi 2,80.

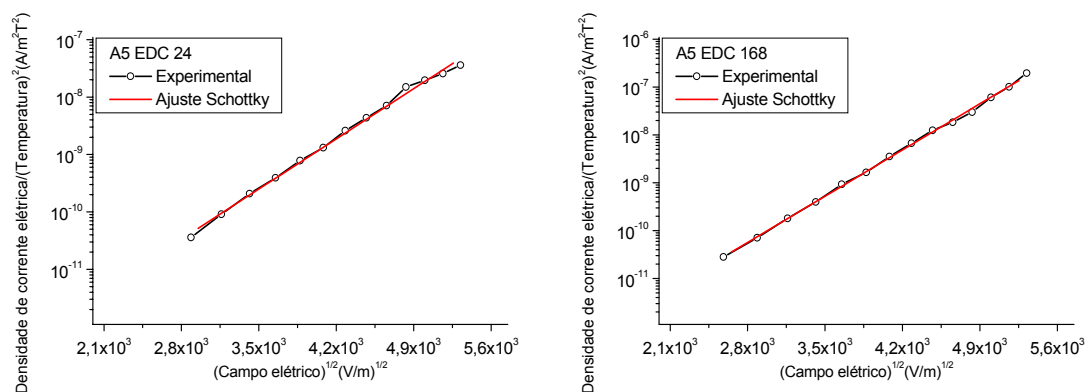


Figura 58 – Ajuste dos dados experimentais à função para o efeito Schottky. A permissividade elétrica para a amostra A5 EDC 24 foi 2,87 e para a amostra A5 EDC 168 foi 2,88.

Pode-se observar no gráfico da figura 59 que o valor obtido para a permissividade elétrica da borracha natural está dentro do valor previsto pela bibliografia, ou seja, 2,6 [90]. Assim, pode-se considerar o efeito Schottky como presente na condução da borracha natural.

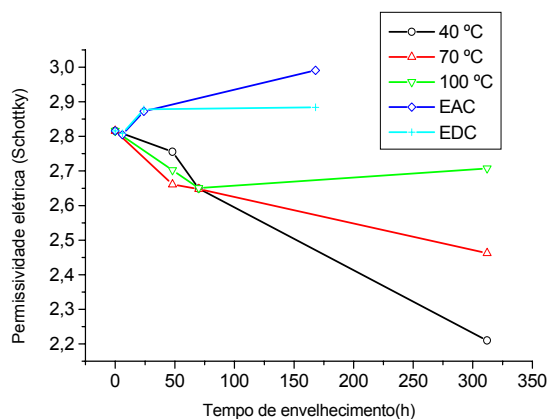


Figura 59 – Valores da permissividade elétrica da borracha natural, obtidos pelo efeito Schottky, em função da forma de envelhecimento e tempo de envelhecimento.

Para se avaliar os processos de condução associados ao *bulk*, será inicialmente considerado o processo *SCLC*. Quando não se possui as características dos *trap* do material, pode-se considerar a seguinte função como uma boa aproximação[91]:

$$J = \sigma E + \alpha E^2 + \beta E^\lambda \quad (81)$$

onde σ representa a condutividade ôhmica do material e o coeficiente α é dado por:

$$\alpha = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu}{8d} \quad (82)$$

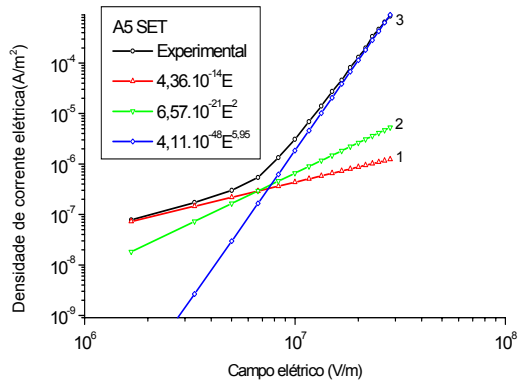
sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo, ε_r a permissividade elétrica da amostra, μ a mobilidade dos portadores de carga e d a espessura da amostra.

Na equação 81, o primeiro termo do lado direito refere-se à contribuição ôhmica do material e o segundo termo refere-se à contribuição *SCLC* à condução[56,91]. O terceiro termo é conhecido como lei de potência, sendo que o expoente λ é dependente da temperatura e tem a forma:[91,92]

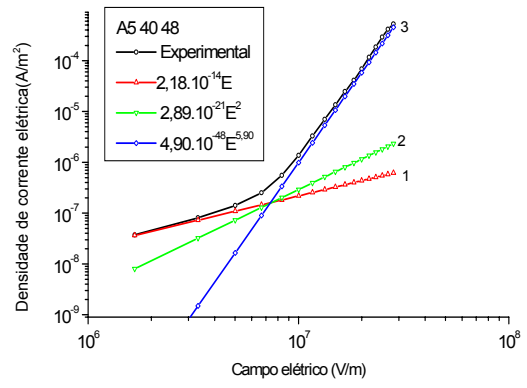
$$\lambda = \left(\frac{T_c}{T} \right) + 1 \quad (83)$$

onde T_c é chamado de temperatura característica e T a temperatura em que a corrente elétrica é medida. O valor de T_c deve ser maior que o valor de T e, desta forma, a corrente aumenta mais rapidamente com o campo aplicado, se comparado aos casos de *trap* livre ou nível de *trap* discreto [92].

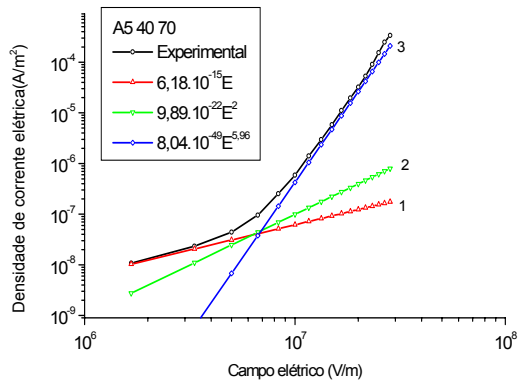
Os resultados obtidos com o ajuste da função 81 são apresentados nos gráficos da figura 60 de (I) a (XVI).



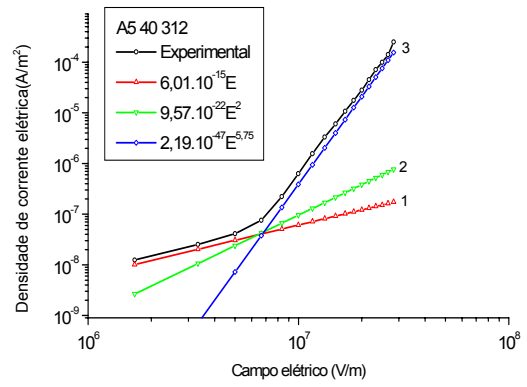
(I)



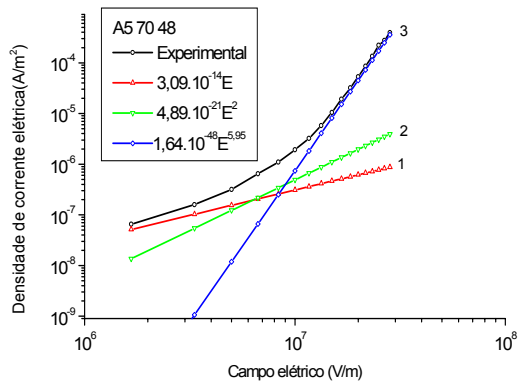
(II)



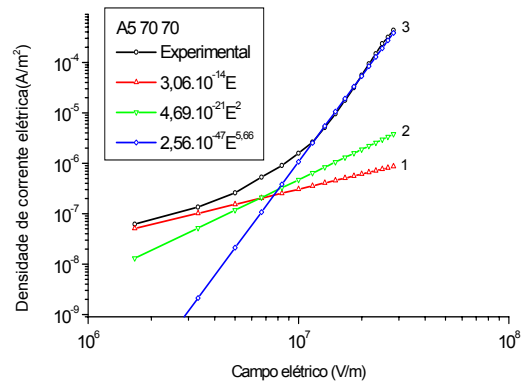
(III)



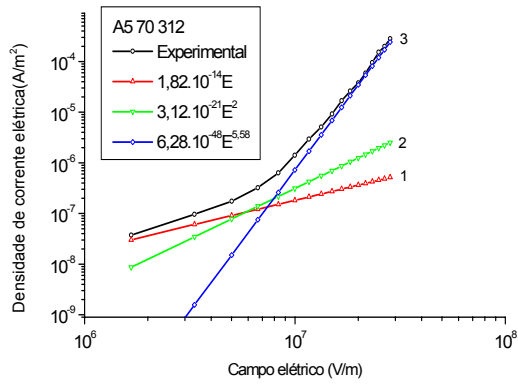
(IV)



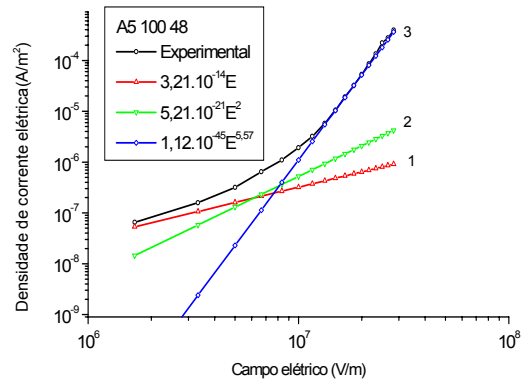
(V)



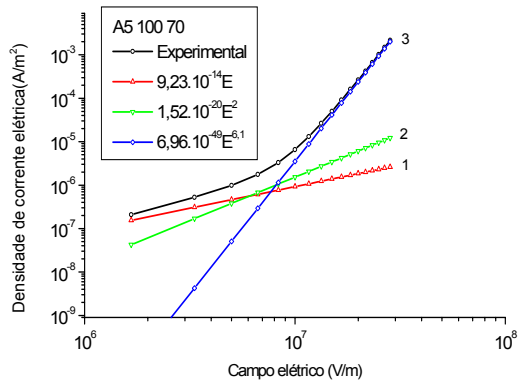
(VI)



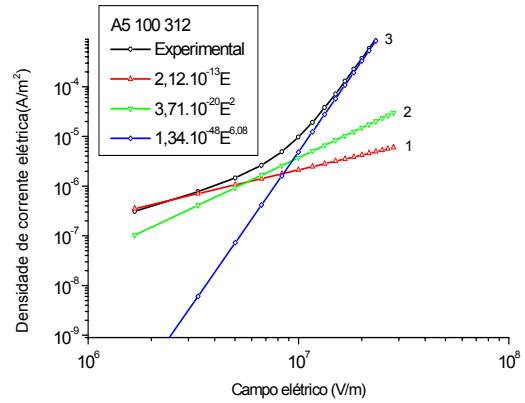
(VII)



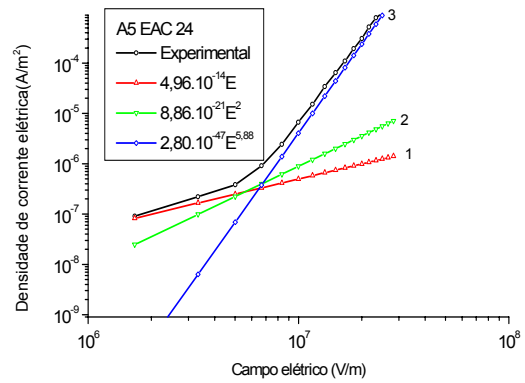
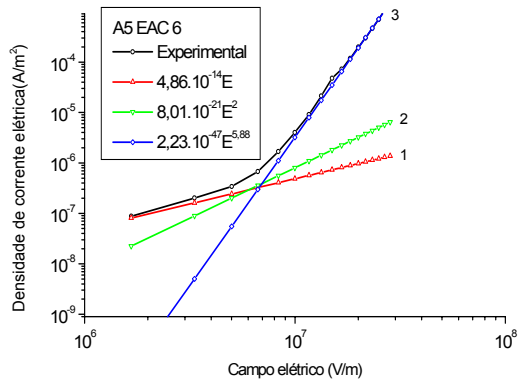
(VIII)



(IX)



(X)



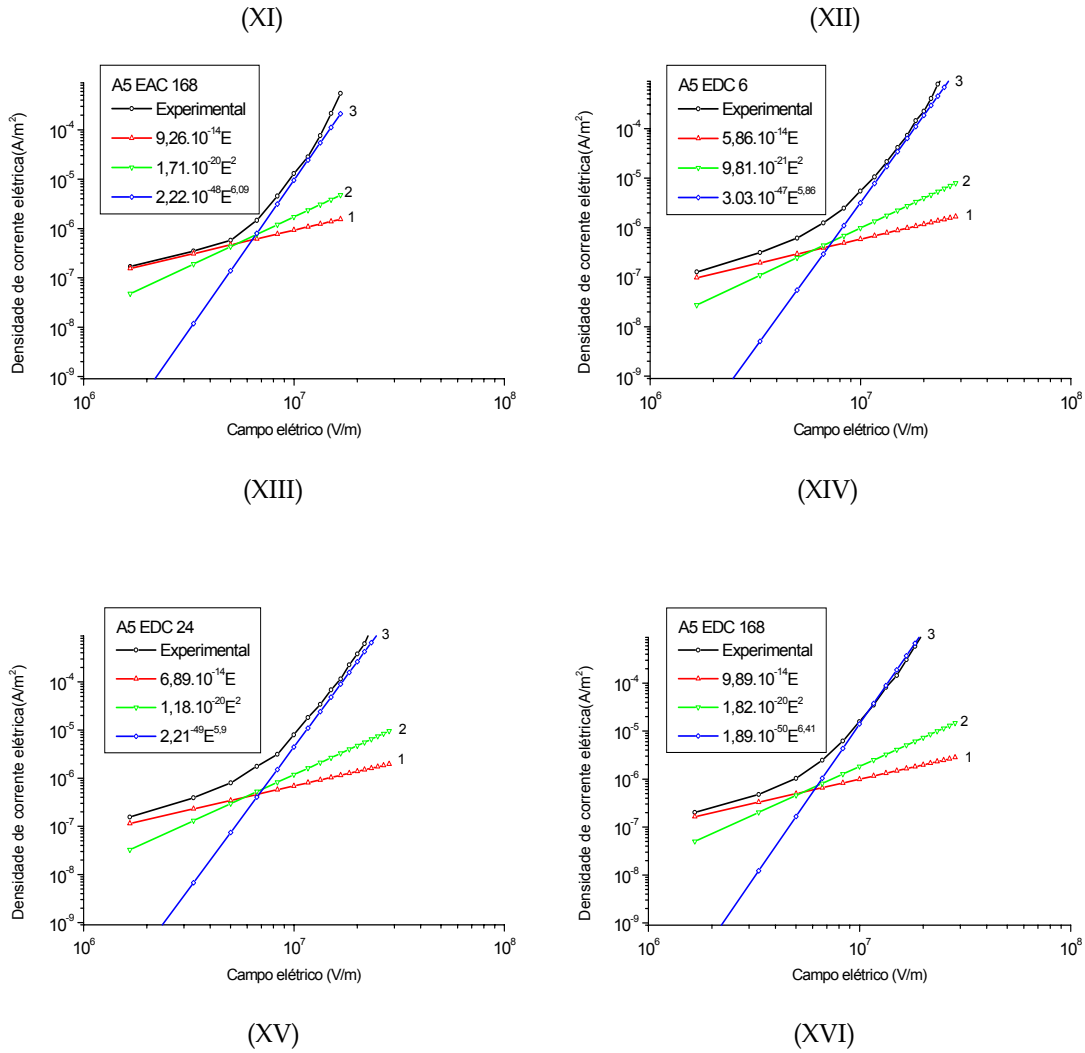


Figura 60– De (I) a (XVI) ajuste do modelo SCLC aos dados experimentais da amostra de borracha natural. A reta 1 representa a contribuição ôhmica com dependência $J \propto E$. A reta 2 representa o termo de dependência $J \propto E^2$ e a reta 3 a dependência $J \propto E^\lambda$. A intersecção entre as retas 1 e 2 é a tensão de transição, e a intersecção entre as retas 2 e 3 é a tensão de transição para o processo que segue a lei de potência.

Os resultados obtidos pelo modelo SCLC mostram que se tem a contribuição ôhmica à condução até a tensão de transição. A contribuição do termo que é função do quadrado do campo elétrico é pequena até a tensão de transição para o termo que segue a lei de potência.

Um resultado interessante observado é a dependência da tensão de transição e da mobilidade dos portadores de carga, com relação à temperatura e tempo de envelhecimento e com relação à forma de envelhecimento das amostras. Os gráficos das figuras 61 e 62 mostram esta dependência.

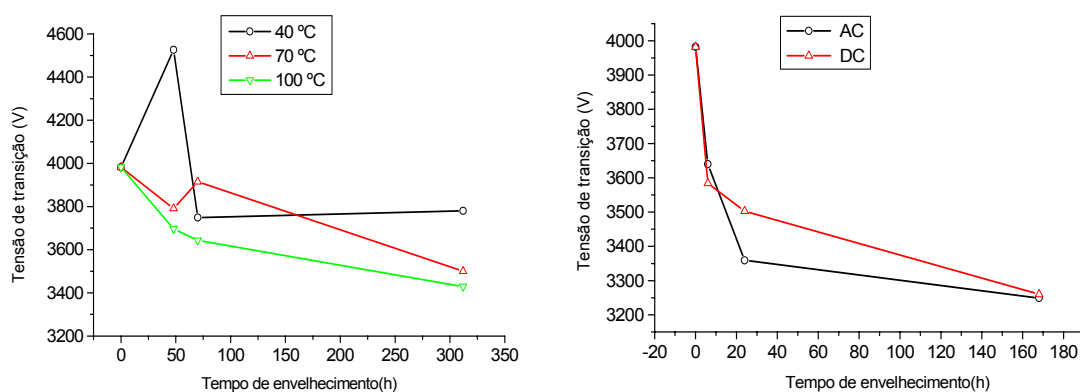


Figura 61 – Dependência entre a tensão de transição com o tempo e a temperatura de envelhecimento a esquerda, e com relação ao tempo e forma do campo elétrico a direita.

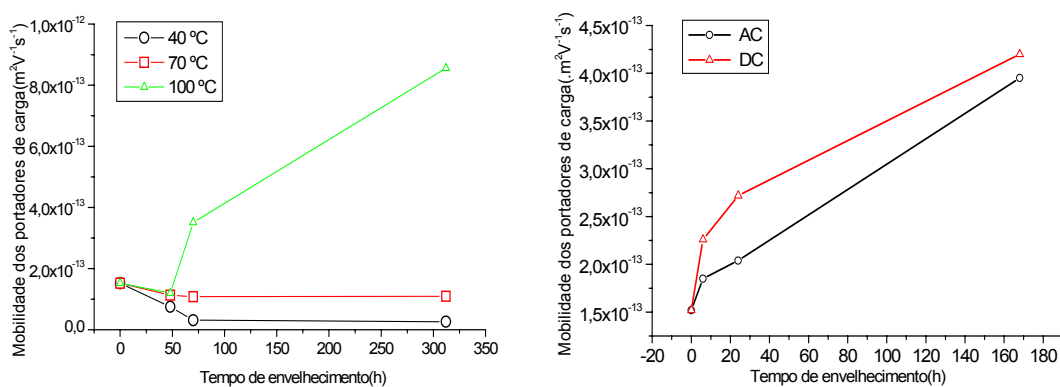


Figura 62 – Dependência entre a mobilidade dos portadores de carga para a tensão de transição. A esquerda a dependência para o envelhecimento térmico e a direita para o envelhecimento elétrico.

Percebe-se em todos os casos de envelhecimento que a tensão de transição diminui com o envelhecimento. Com relação à mobilidade dos portadores de carga, para o envelhecimento térmico observa-se uma tendência da mobilidade dos portadores aumentar com a temperatura de envelhecimento. Para as amostras envelhecidas em campo elétrico observa-se uma tendência de aumento da mobilidade com relação ao tempo de envelhecimento, sendo mais acentuada para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC.

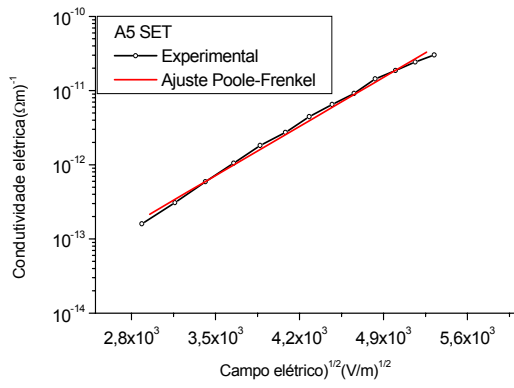
Os mecanismos de condução associados ao processo SCLC com dependência do quadrado do campo elétrico dependem da forma com que os *trap* são distribuídos. Para o caso entre as duas tensões de transição, considerando a injeção de cargas pelos eletrodos como constante, pode-se considerar o caso de *trap* raso, onde os portadores de carga injetados pelos eletrodos possuem uma energia menor que a energia dos *trap* sendo assim capturados por estes. Apenas uma fração dos portadores disponíveis para a condução contribuirão para este processo. Como a mobilidade dos portadores de carga aumenta com a temperatura de envelhecimento, estão ocorrendo mudanças na estrutura do material reduzindo a profundidade dos *trap*, fazendo com que um menor número de portadores seja capturado. Uma segunda possibilidade seria o caso do número de *trap* diminuir com a temperatura de envelhecimento.

No caso do envelhecimento térmico, ocorre o processo de pós-cura, entrecruzamento, cisão de cadeias moleculares, migração de aditivos e enxofre. Os resultados obtidos com a técnica do FTIR mostram que para todas as amostras tem-se o aumento do índice relativo de ácidos carboxílicos e ésteres. Os resultados da análise mecânica mostram uma tendência ao aumento de processo de pós-cura. Estes resultados são indicativos de que está ocorrendo uma redução das imperfeições estruturais, que adicionado ao efeito de migração de aditivos (antioxidantes, antiozonantes), reduz o número de *trap*, aumentando desta forma a

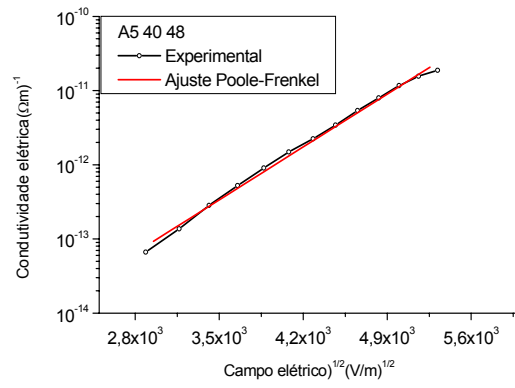
fração de portadores injetados pelos eletrodos disponíveis para a condução. O processo de oxidação que ocorre de forma simultânea cria novos *trap*, porém em função dos resultados obtidos, pode-se supor que a taxa de centros de *trap* diminui como um todo.

Para as amostras envelhecidas em campo elétrico, o efeito de redução da tensão de transição e aumento da mobilidade dos portadores de carga é relativamente mais pronunciado que no caso do envelhecimento térmico. Sobre os efeitos do envelhecimento elétrico têm-se poucas informações, porém, é sabido que este atua principalmente sobre centros de impurezas e aditivos, acumulando cargas, sendo mais pronunciado no caso DC que no AC. Os resultados da ação do campo elétrico são de aumentar a quantidade de *trap* profundos. Os resultados obtidos com o FTIR mostram que no envelhecimento em campo elétrico AC e DC para tempos maiores que 6 h ocorre cisão de cadeias, criando centros de *trap* nos pontos de cisão. O fato da mobilidade dos portadores ter aumentado mostra que durante o processo de envelhecimento, *trap* profundos criados e os pré-existentes foram preenchidos por portadores de carga injetados pelos eletrodos durante o envelhecimento e, durante a realização do experimento, a fração dos portadores injetados pelo efeito Schottky contribuíram de forma mais acentuada para a condução. Este resultado também pode ser fortalecido pelo fato da mobilidade dos portadores para as amostras envelhecidas em campo elétrico DC ser mais acentuada, em função da maior injeção pelos eletrodos.

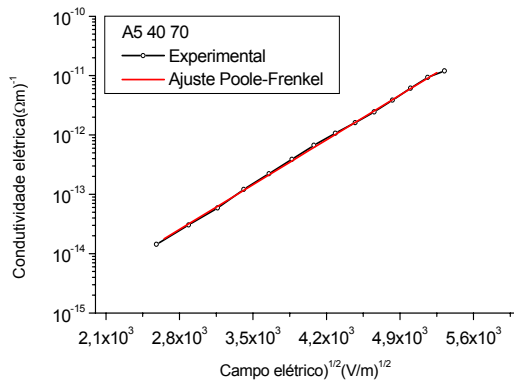
Outro mecanismo de *bulk* que pode contribuir para a condução é o efeito Poole-Frenkel. Para se avaliar este efeito, deve-se construir o gráfico de $\log\left(\frac{J}{E}\right)$ em função de $E^{1/2}$, e ajustar os dados experimentais à função 61. Os resultados obtidos são mostrados nos gráficos da figura 63 de (I) a (XVI).



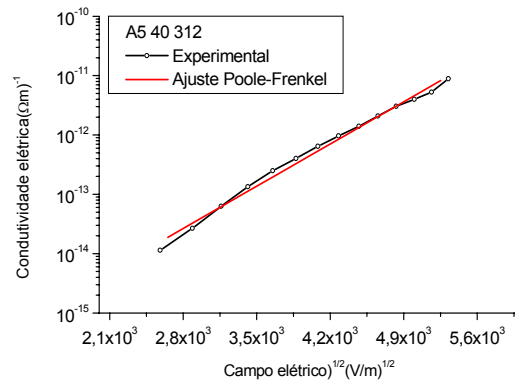
(I)



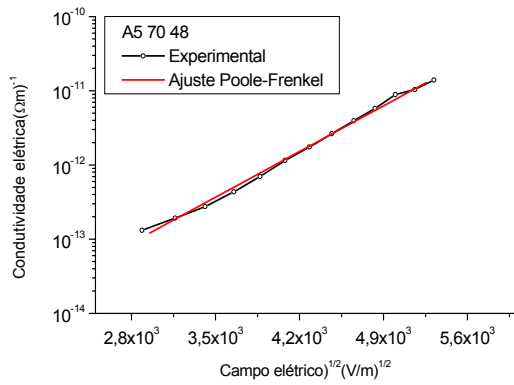
(II)



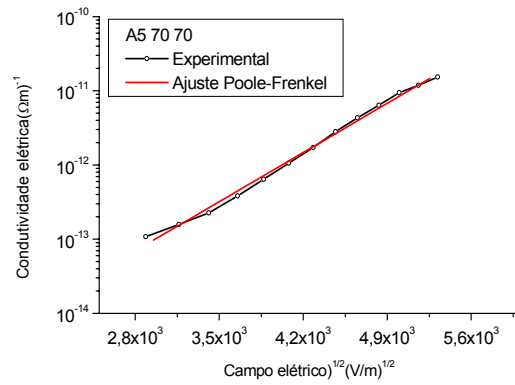
(III)



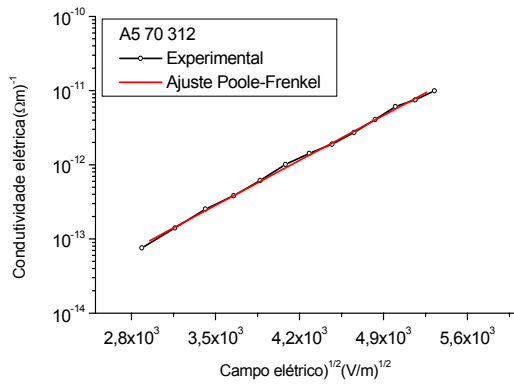
(IV)



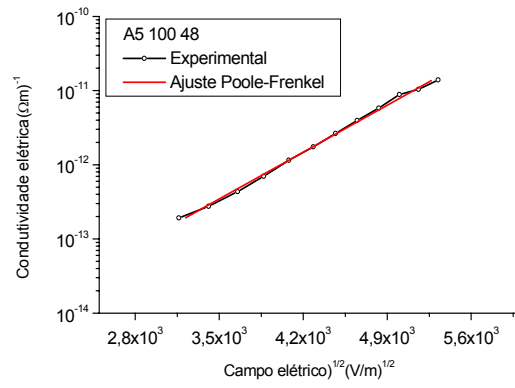
(V)



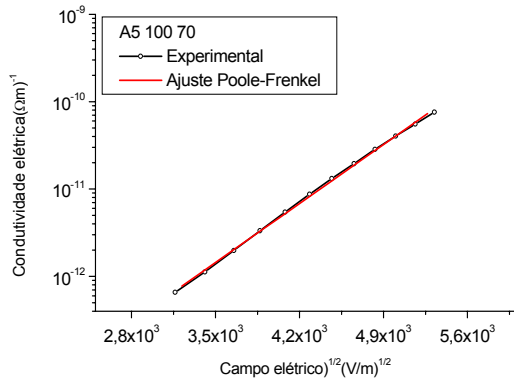
(VI)



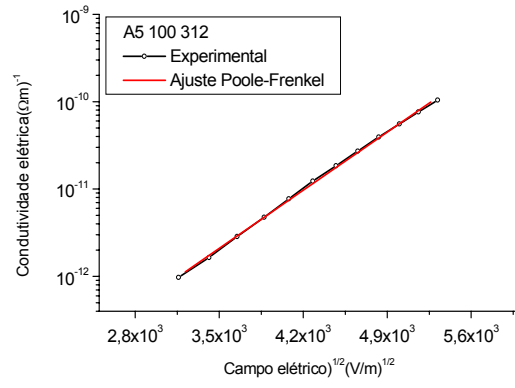
(VII)



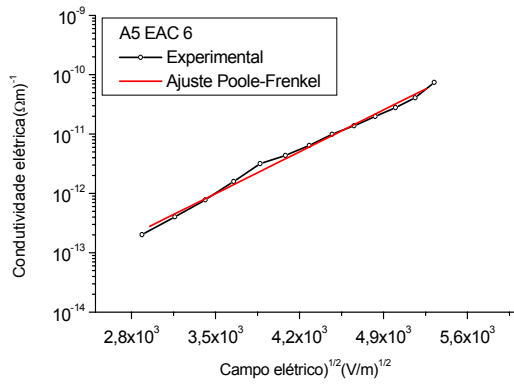
(VIII)



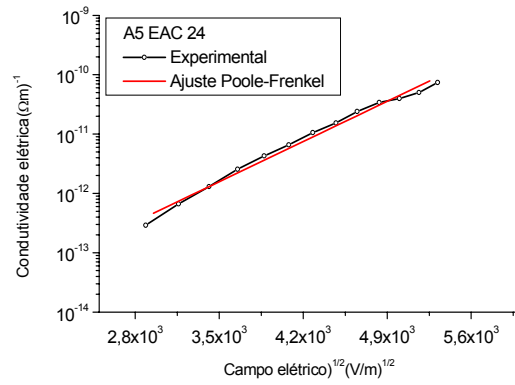
(IX)



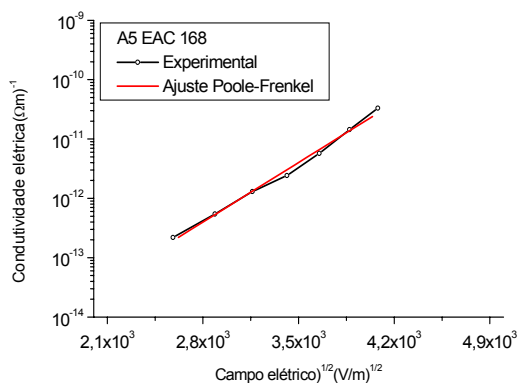
(X)



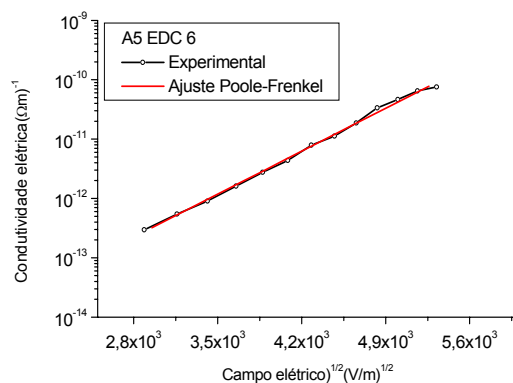
(XI)



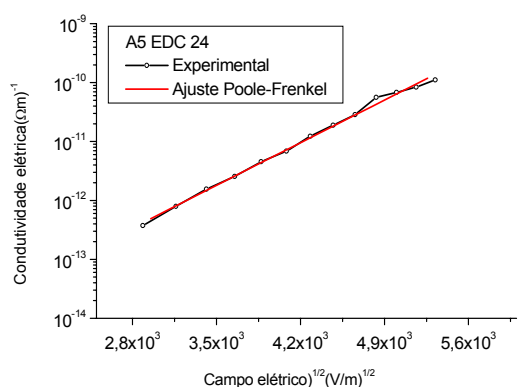
(XII)



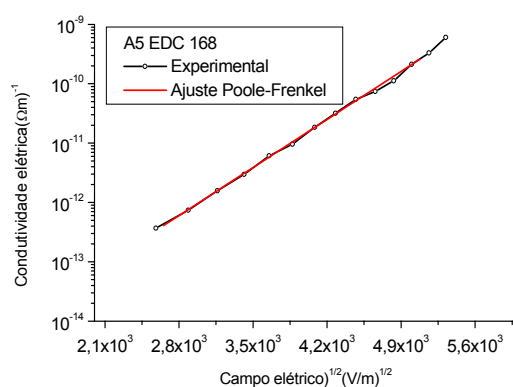
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

Figura 63– De (I) a (XVI) ajuste dos dados experimentais à função de Poole-Frenkel.

Os resultados obtidos mostram a boa qualidade do ajuste da função do Poole-Frenkel aos dados experimentais. A forma adotada para se avaliar a contribuição do efeito à condução consiste em determinar o valor da permissividade elétrica do material por meio da inclinação da reta. Este resultado é mostrado no gráfico da figura 64.

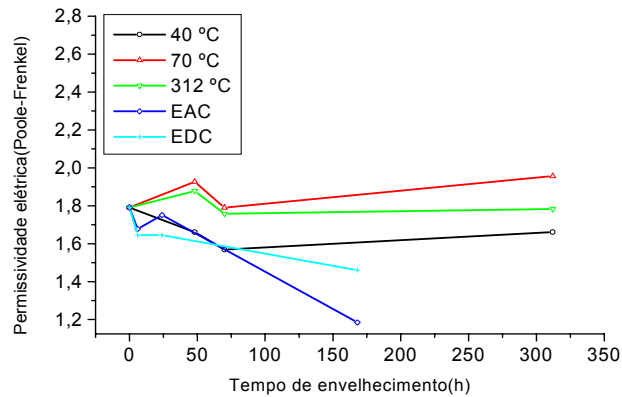


Figura 64 – Valores da permissividade elétrica relativa das amostras em função da forma e tempo de envelhecimento. Observa-se que o valor obtido diverge do valor da permissividade para a borracha natural que é 2,6.

O resultado obtido para a permissividade elétrica da borracha natural pelo efeito Poole-Frenkel diverge consideravelmente dos relatados na bibliografia. Assim, pode-se concluir que o efeito não contribui consideravelmente no processo de condução das amostras estudadas.

Dois outros processo de *bulk* devem ser avaliados. Com relação ao mecanismo de *hopping* iônico para alto campo elétrico, deve-se ajustar os resultados experimentais do gráfico da densidade de corrente elétrica (escala log) *versus* o campo elétrico à função:

$$J = 2ena v \exp\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \exp\left(\frac{-\phi}{kT}\right) \quad (84)$$

onde a é a distância de salto entre dois *trap*, e a carga elétrica do íon, n a concentração de íons e ϕ a altura da barreira.

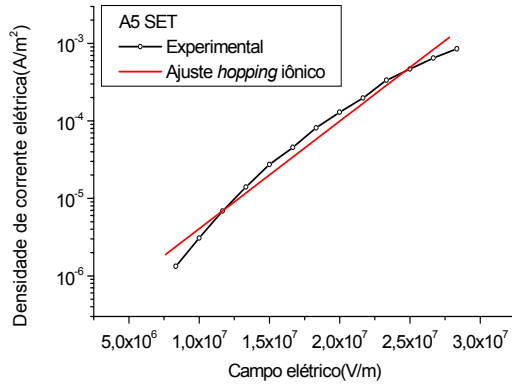
Com relação ao processo de condução por *hopping* eletrônico ajusta-se os dados experimentais à função:

$$J = AE \exp\left(-\frac{B^{1/4}}{T^n}\right) \quad (85)$$

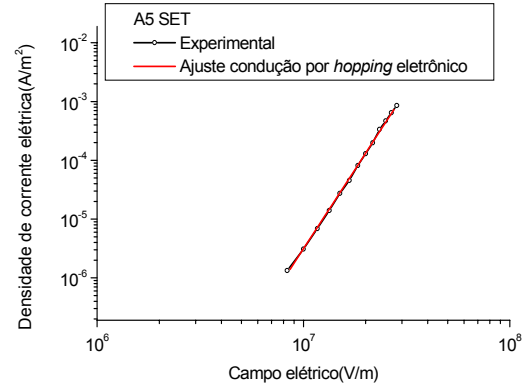
onde A é uma constante de proporcionalidade $n \approx \frac{1}{4}$ e $B = \frac{512\alpha^3}{9\pi k N(E_f)}$ sendo $N(E_f)$

a densidade de estados do nível de Fermi, α é uma aproximação usada para cálculo de probabilidade de tunelamento, vindo da distribuição de Weibbul.

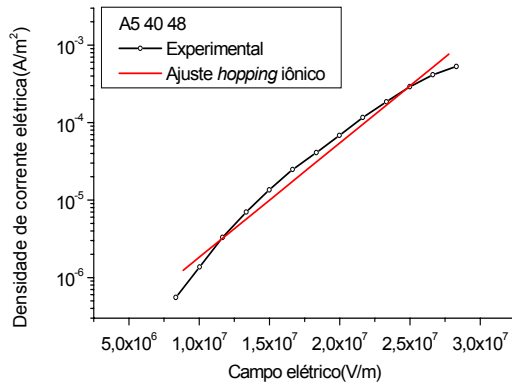
Os resultados obtidos para os dois processos são apresentados na figura 65 de (I) a (XXXII).



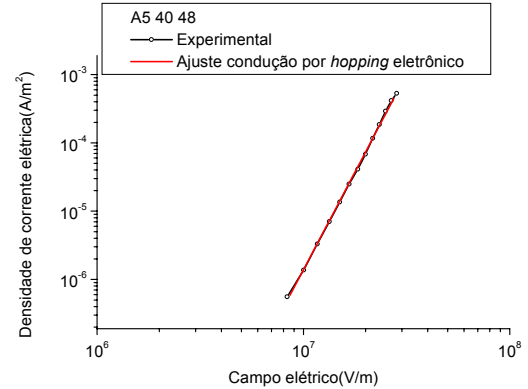
(I)



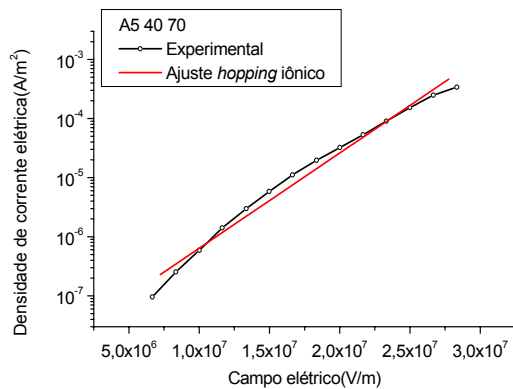
(II)



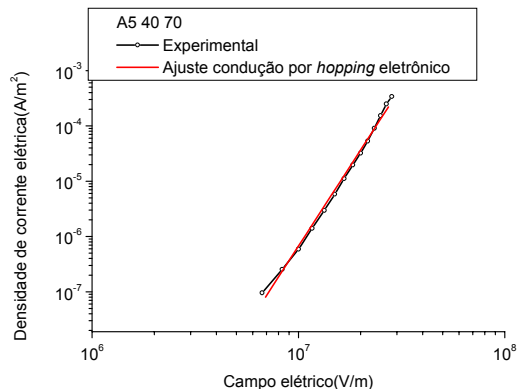
(III)



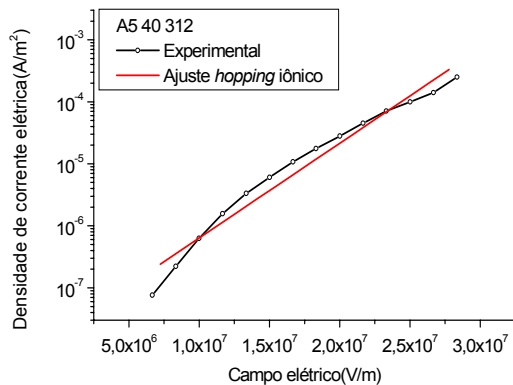
(IV)



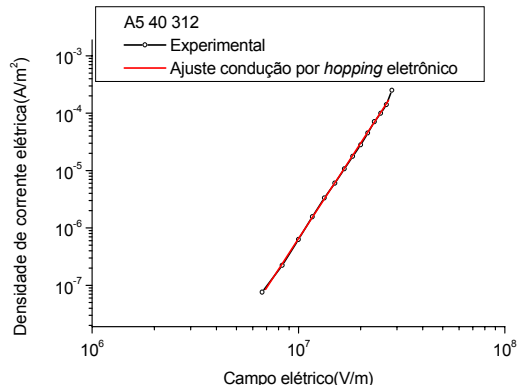
(V)



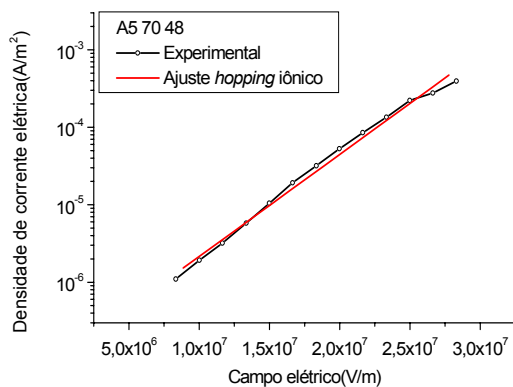
(VI)



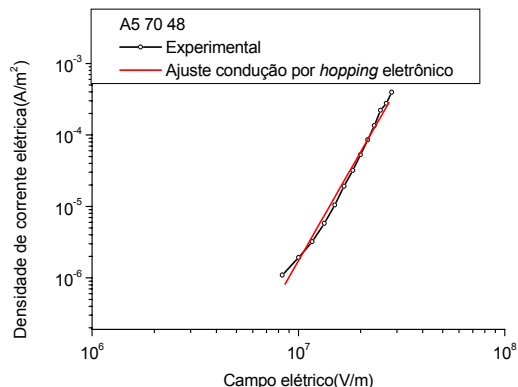
(VII)



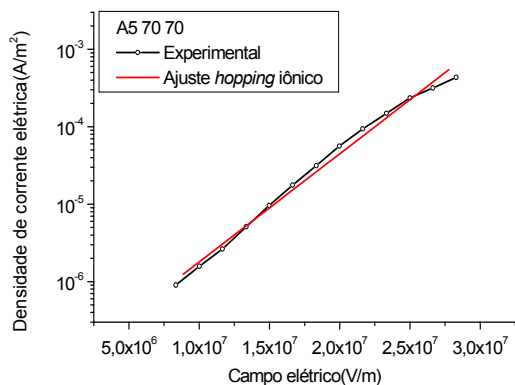
(VIII)



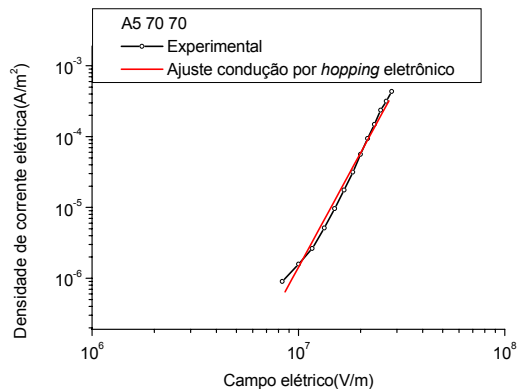
(IX)



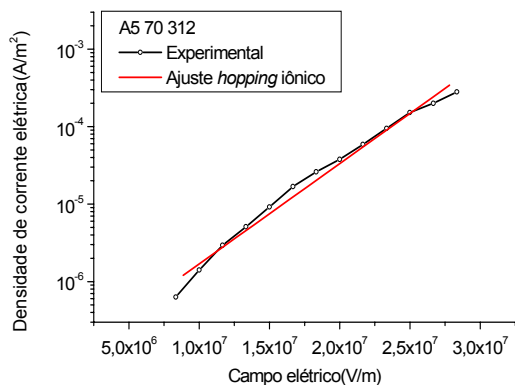
(X)



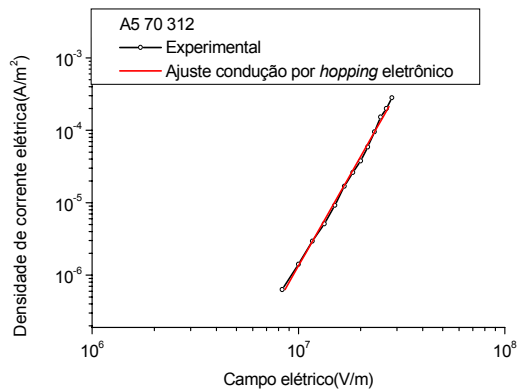
(XI)



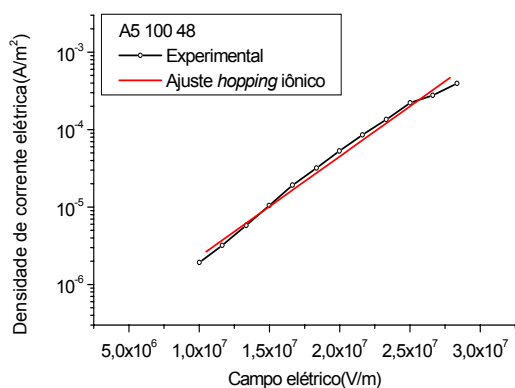
(XII)



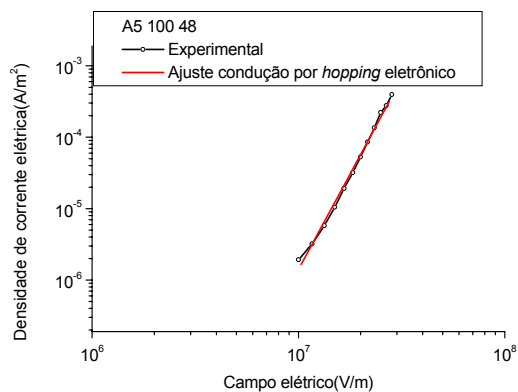
(XIII)



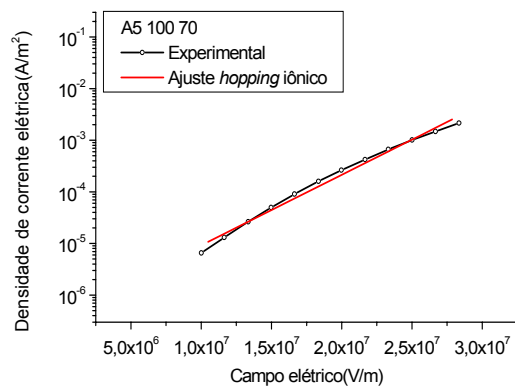
(XIV)



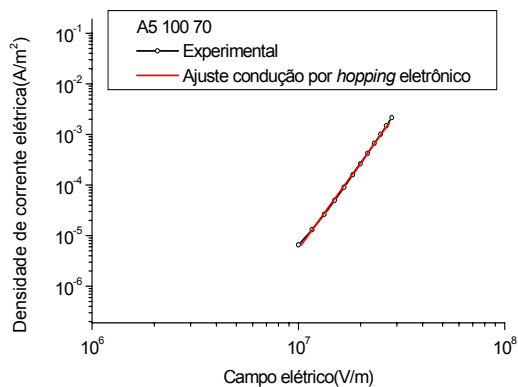
(XV)



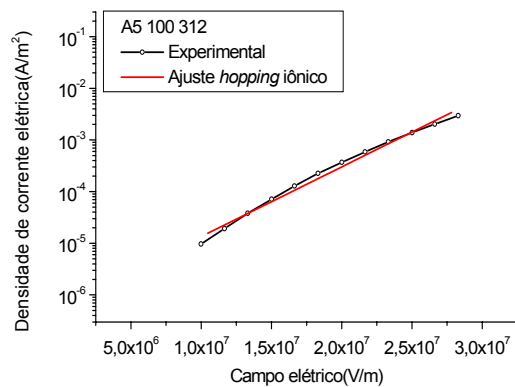
(XVI)



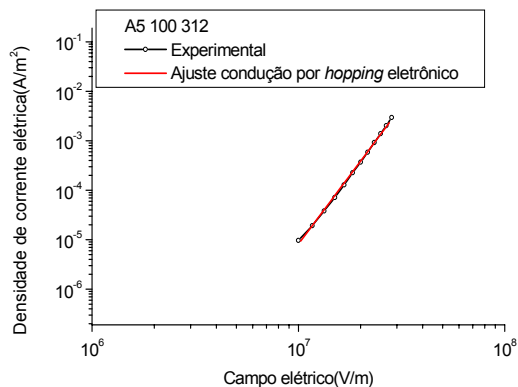
(XVII)



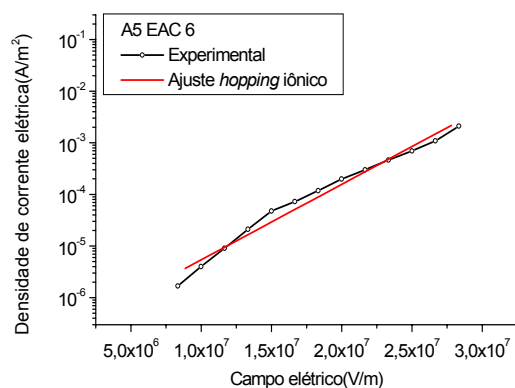
(XVIII)



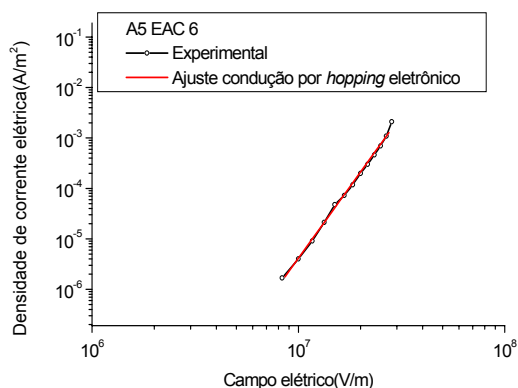
(XIX)



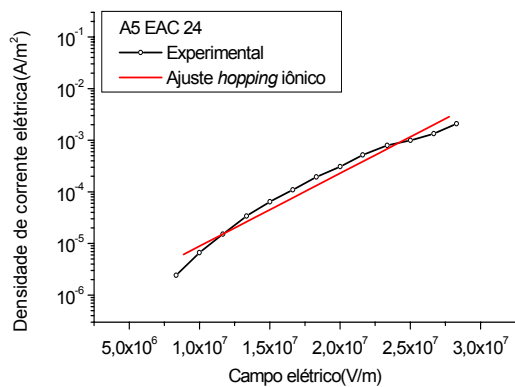
(XX)



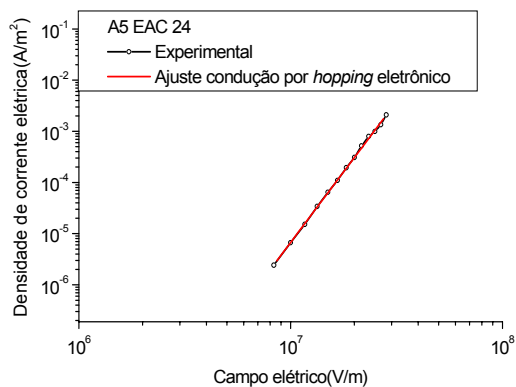
(XXI)



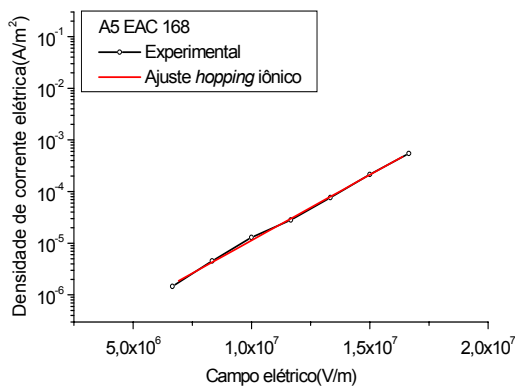
(XXII)



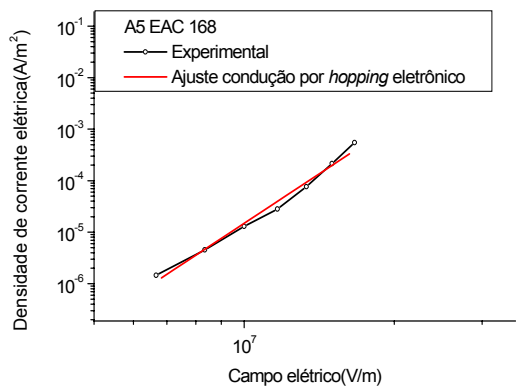
(XXIII)



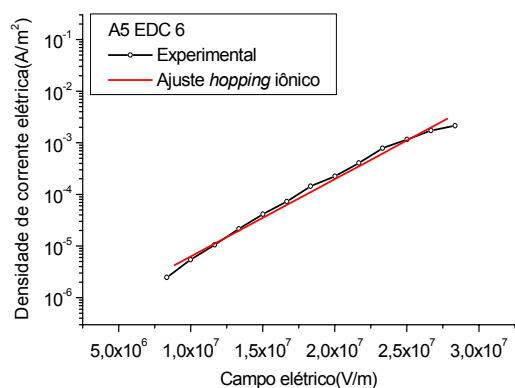
(XXIV)



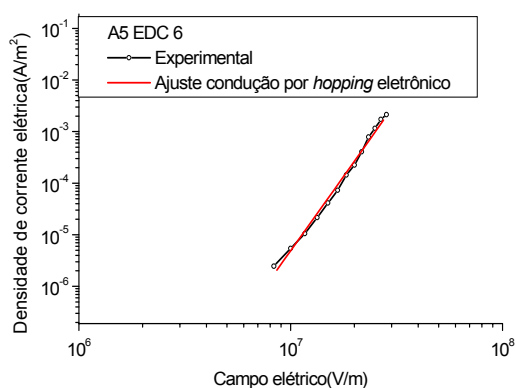
(XXV)



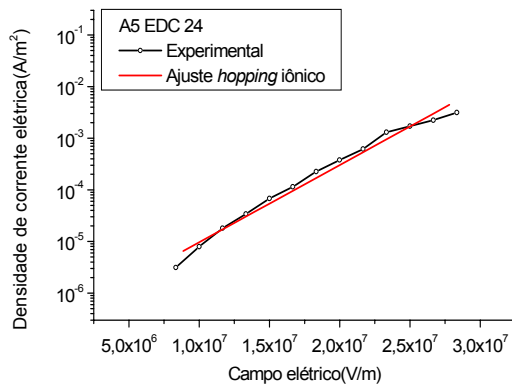
(XXVI)



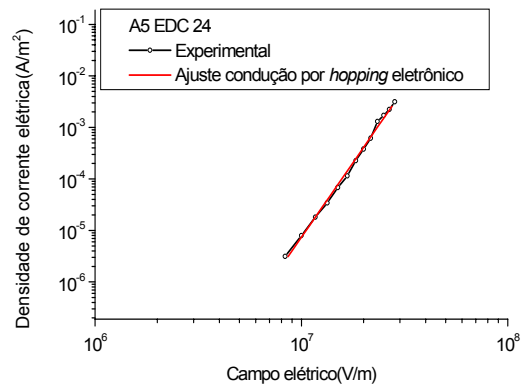
(XXVII)



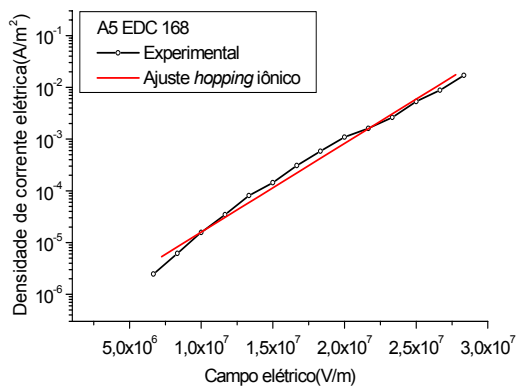
(XXVIII)



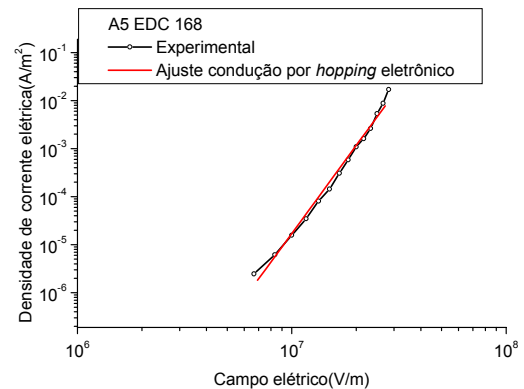
(XXIX)



(XXX)



(XXXI)



(XXXII)

Figura 65 – De (I) a (XXXII) ajuste dos resultados experimentais para os casos de *hopping*. A esquerda o caso iônico e a direita o caso eletrônico.

Os resultados mostram que para o caso de *hopping* iônico o ajuste obtido com os dados experimentais não se apresenta satisfatório, podendo desta forma se supor que a contribuição iônica à condução em alto campo elétrico não é predominante. Para o caso de *hopping* eletrônico, os ajustes foram de boa qualidade, mostrando que este processo de condução pode contribuir na região de alto campo elétrico. O

gráfico da figura 66 mostra o comportamento de B que está relacionado de forma inversa à densidade de estados do nível de Fermi e de forma direta à probabilidade de tunelamento, em função do tempo e da forma de envelhecimento.

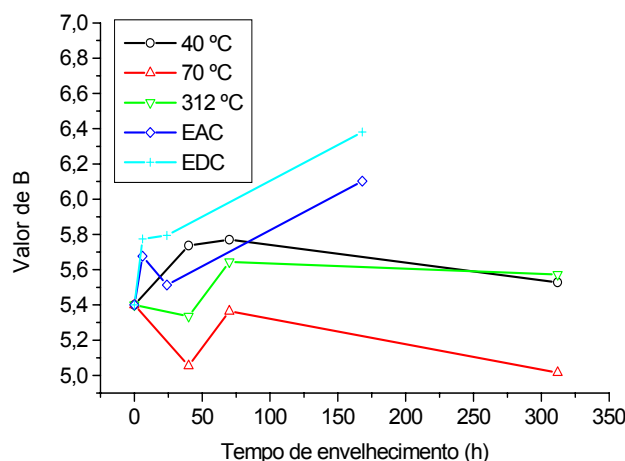


Figura 66 – Valor de B (que possui dependência inversa em relação à densidade de estados de Fermi, e direta com a probabilidade de tunelamento) em função da forma de envelhecimento e tempo de envelhecimento.

Considerando a probabilidade de tunelamento constante para todas as situações avaliadas, percebe-se que a densidade de estados de Fermi tende a aumentar com o tempo de envelhecimento para o caso térmico e reduzir para o envelhecimento elétrico. O fato da densidade de estados de Fermi aumentar com o tempo de envelhecimento significa que existe um maior número de sítios (*trap*), e assim o elétron deverá permanecer um maior tempo saltando entre sítios antes de chegar à banda de condução. No caso do envelhecimento elétrico tem-se a situação oposta, ou seja, a densidade de estados de Fermi diminui com o tempo de envelhecimento, fazendo com que o elétron permaneça um menor tempo saltando entre sítios (*trap*) e atingindo a banda de condução mais rapidamente. O fato das amostras terem

sido envelhecidas em campo elétrico pode ter causado um preenchimento dos sítios, aumentando a mobilidade dos elétrons.

Os resultados obtidos com a aplicação da técnica de tensão DC mostram que a borracha natural apresenta mecanismos de condução elétrica em baixo campo elétrico e alto campo elétrico. Em baixo campo elétrico, tem-se o comportamento ôhmico das amostras, podendo este ser atribuído à condução eletrônica e/ou iônica. Os dois casos são possíveis na borracha natural, pois a mobilidade da ordem de $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para os portadores obtida na tensão de transição é coerente com a mobilidade eletrônica na cadeia molecular. A condução iônica intrínseca ou extrínseca pode ocorrer na borracha natural, pois estão ocorrendo quebras de cadeias e dissociações de aditivos e antioxidantes, como também geração de radicais livres, como por exemplo nas reações de insaturações, como discutido na análise do FTIR.

Com relação ao processo de injeção de portadores de carga, obteve-se que este ocorre predominantemente por meio do efeito Schottky. O efeito Fowler-Nordheim não se aplica às amostras estudadas, pois não se atingiu os valores de campo elétrico necessários para a existência de tal efeito.

Para os processos de condução de *bulk*, os resultados mostraram que ocorre o processo *SCLC*, onde com o envelhecimento tem-se alterações estruturais nas amostras, mudando o perfil de *trap*, alterando os valores de tensão de transição e mobilidade de portadores. Os resultados mostraram que a tensão de transição para o processo de condução por cargas espaciais se reduz com o envelhecimento. Este resultado passa a ser importante, pois os processos de degradação são fortemente acelerados pela presença de cargas espaciais, podendo desta forma reduzir o tempo de vida do material. Outro mecanismo de condução identificado na região de alto campo elétrico foi o *hopping* eletrônico, onde se observou um aumento da

densidade de estados de Fermi para o envelhecimento térmico e redução para o envelhecimento elétrico.

Com relação à aplicação destes resultados aos ensaios de ferramentas de linha viva, obteve-se o valor da tensão de transição, que em média é da ordem de 3500 V ou um campo elétrico da ordem de 5,84 MV/m. As ferramentas confeccionadas em borracha natural são ensaiadas em campos elétricos DC da ordem de 18 MV/m, portanto, na região onde prevalecem os mecanismos de condução em alto campo elétrico. Assim, durante os ensaios, portadores de carga são injetados pelos eletrodos predominantemente pelo efeito Schottky, acelerando os processos de degradação do material.

A identificação dos mecanismos de condução da borracha natural poderá auxiliar os formuladores de borracha no sentido de reduzir os efeitos destes mecanismos sobre os processos de degradação, principalmente aqueles associados à formação de *trap* no *bulk* do material.

5.6 – Despolarização Isotérmica

Estas medidas têm por objetivo acompanhar o comportamento dos índices e parâmetros obtidos nos processos de despolarização isotérmica das amostras com e sem envelhecimento térmico e elétrico, por meio do ajuste dos dados experimentais à função de Dissado e Hill[48]. Utilizou-se esta função pois é a única entre as existentes que parte de um modelo físico realístico, utilizando-se da teoria de interação entre muitos corpos.

Uma contribuição inédita da tese de doutorado consiste na aplicação da teoria e função resposta dielétrica proposta por Dissado e Hill em 1982[48] à borracha natural, onde os resultados obtidos mostram claramente no mínimo dois mecanismos associados à resposta, que evoluem com o processo de envelhecimento do material.

A teoria original[48] trata somente de uma forma de resposta para a corrente de despolarização isotérmica do material. Neste trabalho o material foi tratado como homogêneo, com resposta linear, e usou-se o princípio da superposição, e assim a função resposta do material passou a ser composta de duas possíveis respostas, com um fator de ajuste altamente satisfatório, quando comparado a outros modelos. O problema passa a ser a interpretação destes resultados, ou seja, a interpretação das duas respostas, como pode ser visto na figura 67. A explicação para estas duas respostas deverá seguir as seguintes hipóteses:

- i) Há dois tipos diferentes de *clusters* no material, que respondem de forma simultânea em tempos e frequência diferentes.

- ii) Há um único tipo de *cluster* no material, que possui sub-*clusters*. Estes sub-*clusters* respondem de forma simultânea, como desdobramento da resposta principal do *cluster*.

Neste trabalho será considerada a primeira hipótese com a condição que *clusters* diferentes não interagem entre si, ficando a segunda hipótese para trabalhos futuros.

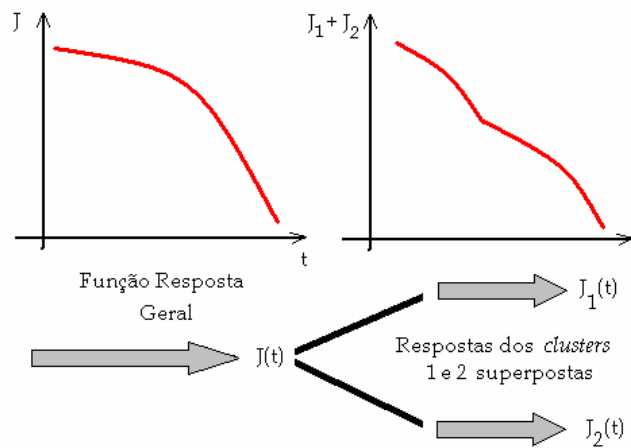


Figura 67 - A esquerda, a função resposta esperada para um único tipo de *cluster*, e a direita a resposta da hipótese assumida considerando dois *clusters* que respondem simultaneamente na corrente elétrica de despolarização em frequências e tempos diferentes.

A teoria desenvolvida por Dissado e Hill sugere que os índices n e m , que caracterizam o *cluster* [48,49,50], sejam interpretados da seguinte forma:

- i) n - Representa o grau médio de ordem do *cluster*, onde *clusters* com alto grau de ordem apresentam valor de n tendendo a unidade, e *clusters* com alto grau de desordem apresentam valor de n tendendo a zero. Está associado à interação dipolar dentro do *cluster*.
- ii) m - Representa o grau de ordem estrutural média dos domínios. Domínios são regiões formadas por *clusters*. Assim, valores de m tendendo a zero indicam alto grau de ordem estrutural a longo alcance

(domínios com alto grau de regularidade, muito semelhantes), e valores de m tendendo a 1 representam uma variedade ampla de domínios (domínios quase que totalmente diferentes), ou seja, baixo grau de ordem de longo alcance. Está associado à interação dipolar entre os dipolos que se encontram na interface de dois domínios diferentes.

Quando o valor de m é negativo, tem-se o chamado processo *QDC* (quase condução) ou *LFD* (dispersão em baixa frequência). Nesse caso não se tem picos de relaxação e, portanto, não se tem perdas dielétricas no material. Nesse processo ocorre troca de portadores de carga entre os domínios, havendo assim transporte de matéria que prevalece sobre a interação dipolar. Valores de m tendendo a 0 indicam *clusters* muito semelhantes e assim ordem em longo alcance, e valores de m tendendo a -1 indicam uma ampla variedade de *clusters* com troca de portadores de carga elétrica em longo alcance.

Os resultados obtidos mostram uma certa tendência de evolução dos índices e parâmetros das amostras em função do processo de envelhecimento aplicado ao material. Os gráficos das figuras 68 a 72 mostram o comportamento experimental da densidade de corrente de despolarização isotérmica, e o ajustes experimentais usando função de Dissado e Hill modificada. A densidade de corrente de despolarização medida pelo eletrômetro no circuito será dada por[93]:

$$J(t) = f(t) \frac{\varepsilon_0 U_0}{d}$$

onde $f(t)$ é a função resposta dielétrica.

Os resultados experimentais mostram que a borracha natural apresenta duas respostas à polarização. Assumindo como verdadeira a hipótese da linearidade do

material e aplicando o princípio da superposição[93], pode-se escrever a função resposta dielétrica como:

$$f(t) = \sum_{n=1}^N f_n(t) \quad (86)$$

$$f(t) = f_1(t) + f_2(t) \quad (87)$$

Assim a densidade de corrente elétrica medida no circuito externo será:

$$J(t) = [\varphi_1(\omega_{p_1} t)^{-n_1} \exp(-\omega_{p_1} t) {}_1F_1(1-m_1; 2-n_1; \omega_{p_1} t) + \varphi_2(\omega_{p_2} t)^{-n_2} \exp(-\omega_{p_2} t) {}_1F_1(1-m_2; 2-n_2; \omega_{p_2} t)] \frac{\varepsilon_0 U_0}{d} \quad (88)$$

A função hipergeométrica expandida em série de Kummer, até o segundo termo pode ser escrita como:

$${}_1F_1(1-m; 2-n; \omega_p t) = 1 + \frac{(1-m)}{(2-n)} \omega_p t + \frac{(1-m)(2-m)}{(4-n)(6-n)} (\omega_p t)^2 \quad (89)$$

Usando-se as duas últimas equações, e o software Origin[®], efetua-se o ajuste da função de Dissado e Hill para duas respostas superpostas, obtendo-se os índices $n_1, n_2, m_1, m_2, \omega_{p_1}, \omega_{p_2}, \varphi_1$ e φ_2 . Os melhores ajustes aos dados experimentais são apresentados nos gráficos das figuras 68 a 72.

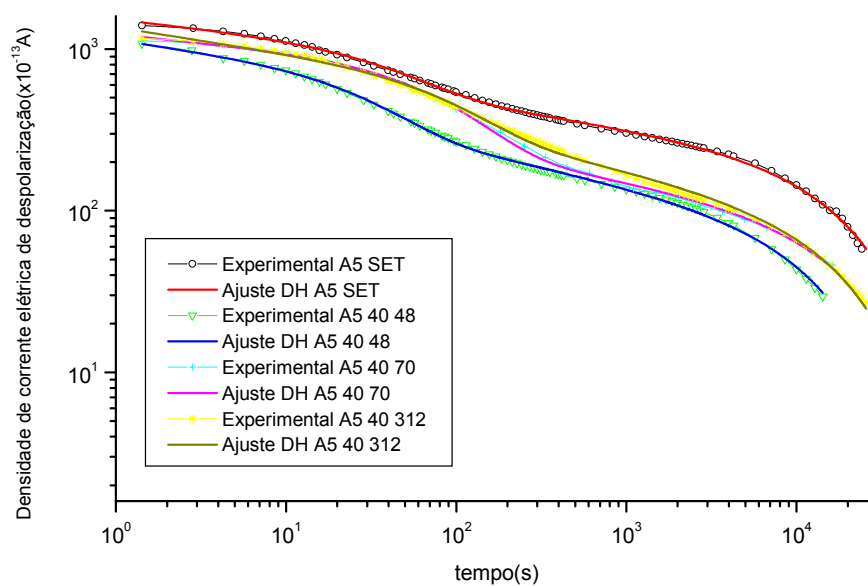


Figura 68 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas a 40 °C.

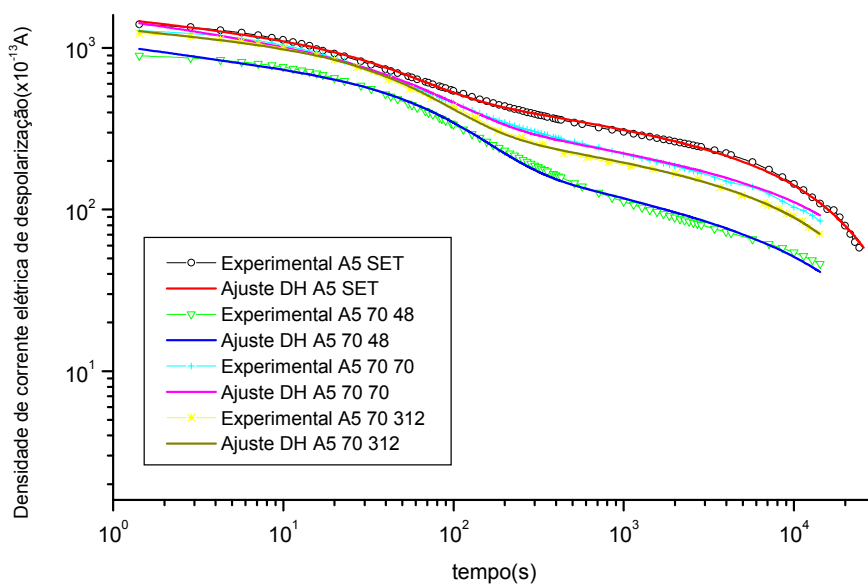


Figura 69 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas a 70 °C.

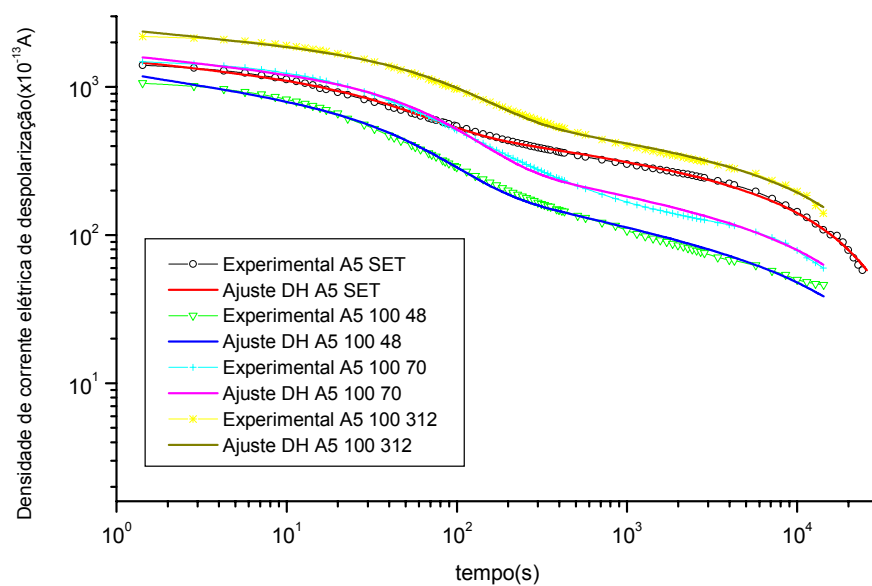


Figura 70 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas a 100 °C.

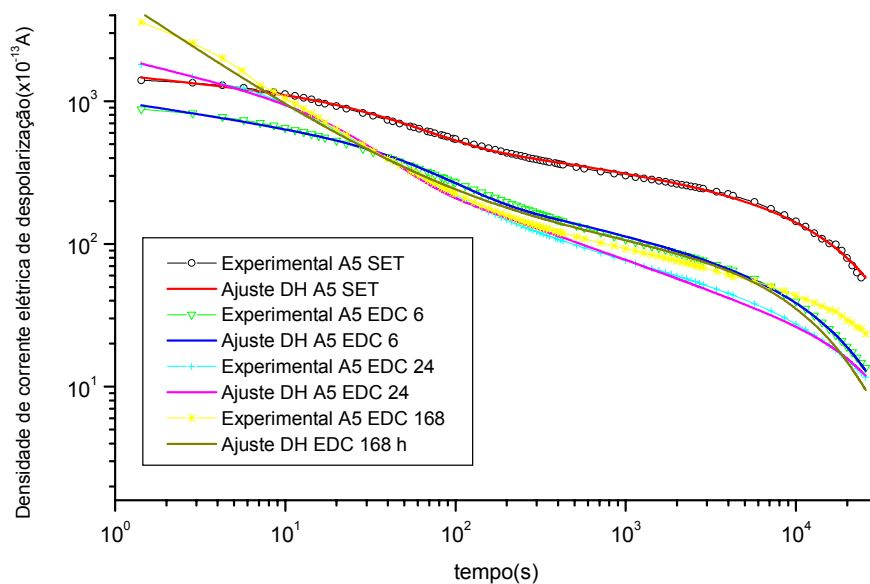


Figura 71 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 amostras envelhecidas em campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.

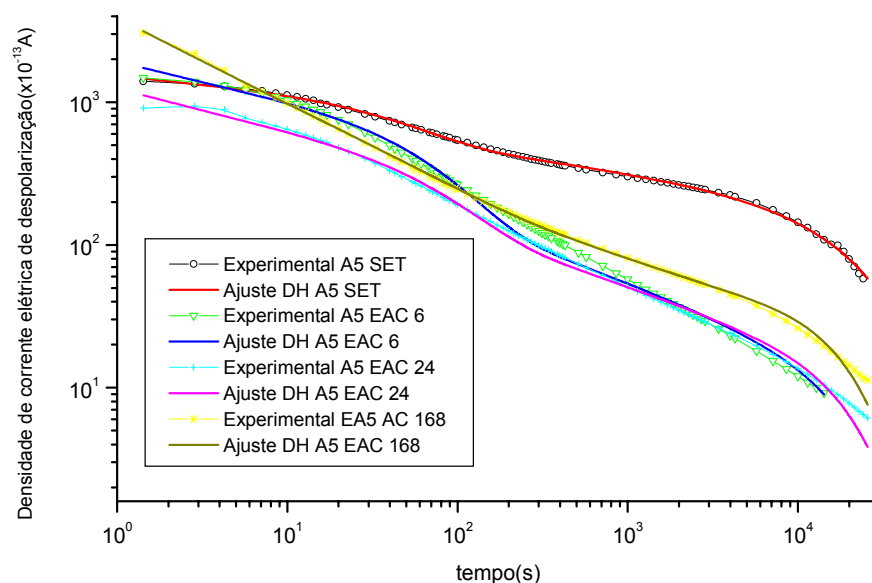


Figura 72 - Gráfico da densidade de corrente de despolarização formulação A5 envelhecida em campo elétrico AC 3 kHz de intensidade 3,5 MV/m.

Nas tabelas 4 a 8 são apresentados os resultados do ajuste da função de Dissado e Hill para dois mecanismos para cada amostra envelhecida.

Tabela 4 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida a 40 °C.

tempo (h)	n_1	m_1	n_2	m_2
0	0,0446	0,7551	0,1661	0,2172
48	0,1007	0,7457	0,2322	0,1823
70	0,0998	0,7652	0,2023	0,1523
312	0,0993	0,7358	0,2458	0,1723

Tabela 5 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida a 70 °C.

tempo (h)	n_1	m_1	n_2	m_2
0	0,0446	0,7551	0,1661	0,2172
48	0,0482	0,7736	0,2383	0,1780
70	0,0512	0,8048	0,2487	0,1656
312	0,0671	0,7404	0,2018	0,1521

Tabela 6 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida a 100 °C.

tempo (h)	n_1	m_1	n_2	m_2
0	0,0446	0,7551	0,1661	0,2172
48	0,0784	0,7583	0,2304	0,1864
70	0,0653	0,7322	0,2654	0,1275
312	0,0621	0,7652	0,2761	0,1023

Tabela 7 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida em campo elétrico AC, intensidade 3,5 MV/m.

tempo (h)	n_1	m_1	n_2	m_2
0	0,0446	0,7551	0,1661	0,2172
6	0,0707	0,7433	0,2532	0,1936
24	0,0914	0,7602	0,3672	-0,0697
168	0,0920	0,7853	0,3929	-0,6692

Tabela 8 - Índices da função de Dissado e Hill para a amostra A5 envelhecida em campo elétrico DC de 3 kHz, intensidade 5 MV/m.

tempo (h)	n_1	m_1	n_2	m_2
0	0,0446	0,7551	0,1661	0,2172
6	0,0124	0,7732	0,3873	0,6738
24	0,054	0,7632	0,3617	-0,1256
168	0,1082	0,8229	0,4308	-0,7145

Os resultados obtidos com o melhor ajuste da função de Dissado e Hill mostram que, para todas as temperaturas e tempos de envelhecimento, o *cluster* representado pelos índices n_1 e m_1 se mantém praticamente constante, com uma pequena tendência ao aumento do índice n_1 como pode ser visto no gráfico da figura 73.

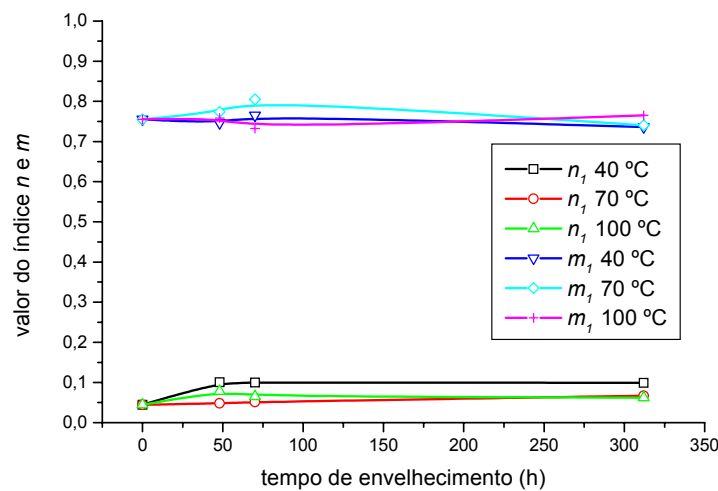


Figura 73 - Evolução do índice n e m do *cluster* 1 das amostras envelhecidas termicamente

Os resultados sugerem que a estrutura deste *cluster* sofre pouca alteração em função do envelhecimento térmico, mantendo o *cluster* um pequeno grau organizacional interno, ou dipolos elétricos que relaxam de forma quase independente entre si, e com um grau organizacional de longo alcance baixo, indicando uma pequena troca de longo alcance, ou *clusters* onde a relaxação dipolar de um afeta pouco os *clusters* vizinhos do mesmo tipo. O resultado do valor de m_1 pode ser um indicativo de que os *clusters* deste tipo encontram-se relativamente afastados entre si, gerando uma pequena troca de longo alcance.

O *cluster* caracterizado pelos índices n_2 e m_2 deve ser avaliado mais atentamente, pois apresenta mudanças significativas com a temperatura e tempo de envelhecimento. O gráfico da figura 74 mostra mais claramente o comportamento dos índices.

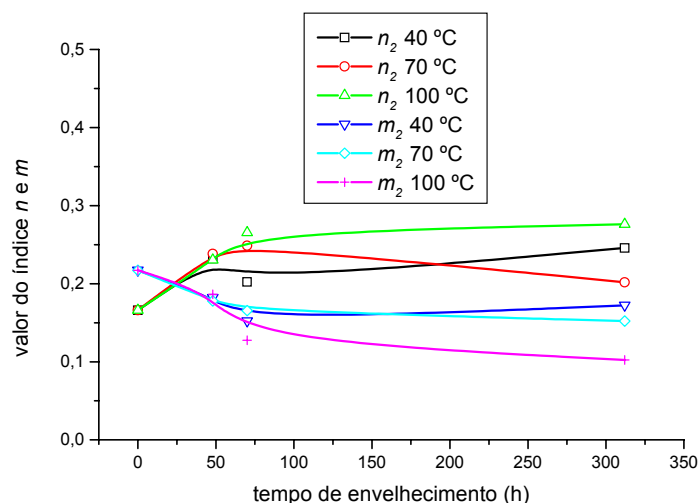


Figura 74 - Evolução do índice n e m do *cluster* 2 das amostras envelhecidas termicamente.

Para todas as temperaturas e tempos de envelhecimento, percebe-se uma tendência ao aumento do índice n_2 , e uma tendência à redução do valor do índice m_2 quando comparados com a amostra sem envelhecimento. Estes resultados mostram que, com o avanço do envelhecimento, o grau organizacional ou a interação dipolar dentro deste *cluster* e entre *clusters* vizinhos tende a aumentar, sendo uma função da temperatura e do tempo de envelhecimento. O aumento do índice n_1 é um indicativo de que com o avanço do envelhecimento o *cluster* se torna em média mais organizado internamente ou há uma maior interação entre dipolos elétricos.

O índice m_2 apresenta uma tendência a redução com o avanço do envelhecimento térmico, indicando uma maior organização média em longo alcance, ou uma maior interação dipolar entre *clusters* vizinhos, onde os dipolos que se encontram nas vizinhanças do contorno do *cluster* interagem mais entre si.

É importante observar que esta análise é feita pela tendência, comparando-se os valores iniciais e finais, pois os resultados obtidos para a amostra envelhecida a 70 °C mostram um comportamento diferenciado após 70 h de envelhecimento, onde o índice n_2 apresenta uma tendência de redução em relação ao valor obtido a 70 h, indicando uma menor interação dipolar dentro do *cluster* ou uma perda de ordem interna.

Os gráficos da figura 75 mostram a evolução dos índices da despolarização para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC.

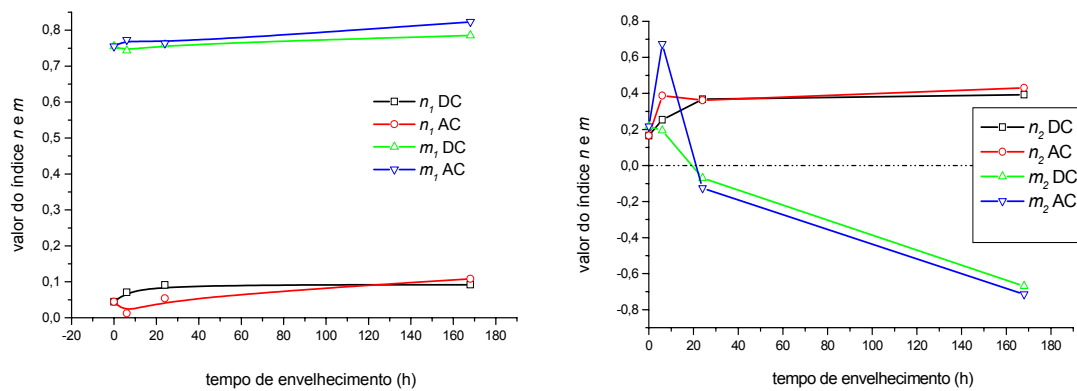


Figura 75 – Evolução dos índices n e m para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC.

No caso do *cluster* representado pelos índices n_1 e m_1 , novamente se percebe como no caso do envelhecimento térmico pequena alteração. O *cluster* representado pelos índices n_2 e m_2 apresenta uma tendência a melhora do grau organizacional mostrada pela tendência ao aumento do índice n_2 ou aumento da interação dipolar no *cluster*. Já o índice m_2 mostra para as seis primeiras horas de envelhecimento uma perda de ordem de longo alcance, ou uma menor interação

dipolar entre *cluster* de mesmo tipo em função de seu aumento, quando evolui para um processo QDC.

Analisando as amostras envelhecidas termicamente com relação ao aumento do grau organizacional, pode-se pensar que com o avanço do envelhecimento ocorre uma melhor distribuição e dispersão de cargas e aditivos pelo *bulk* das amostras, bem como migração de aditivos e enxofre à superfície, eliminando parte das imperfeições estruturais que existem no material inerentes ao processo de fabricação. Outro processo verificado por meio do FTIR e do DMTA é o efeito de pós-cura e aumento de insaturações, o qual muda morfologicamente a amostra, aproximando mais as cadeias e produzindo uma maior interligação entre elas. Analisando-se o aumento da interação dipolar, esta é justificada pelo resultado do FTIR onde é observado que com o avanço do envelhecimento ocorre um aumento dos índices relativos de ácidos e ésteres que são grupos altamente polares.

O aumento da interação dipolar entre *cluster* pode ser justificado pensando-se no aumento do número de dipolos com o avanço do envelhecimento, identificados no FTIR e pelo índice n_2 onde se verificou o aumento dos índices relativos de ácidos e ésteres. O aumento de grau organizacional de longo alcance pode ser justificado pelos efeitos de entrecruzamento nos pontos de insaturações das cadeias e pelo efeito de pós-cura identificado no DMTA.

O comportamento diferenciado observado para a amostra envelhecida a 70 °C é também observado nos resultados obtidos pelo FTIR e DMTA, onde se percebe no caso do FTIR uma tendência à redução dos índices relativos de ácidos e ésteres, indicando uma menor interação dipolar, ou redução do grau organizacional interno do *cluster*, percebida no índice n_2 e conseqüente redução da interação entre *clusters* vizinhos percebida no índice m_2 . O DMTA mostra um aumento de escoamento da amostras indicando que neste caso ocorre predominantemente a cisão de cadeias.

Para as amostras envelhecidas em campo elétrico AC e DC os resultados obtidos por meio do FTIR mostram uma tendência ao aumento do índice relativo de ácidos e ésteres durante o processo de envelhecimento, justificando o aumento do índice n_2 , ou seja, uma maior interação dipolar dentro do *cluster* ou um *cluster* com grau médio de ordem maior. Com relação ao índice m_2 os resultados do FTIR mostram uma tendência à cisão de cadeias em pontos de insaturação após 6 h de envelhecimento. Os resultados do DMTA mostram uma redução do escoamento até 6 h de envelhecimento indicando pós-cura, seguido de aumento do escoamento até 168 h de envelhecimento indicando cisão de cadeias. No caso da despolarização isotérmica, o processo de perda de ordem de longo alcance ou a maior interação dipolar entre *cluster*, que seria indicada pelo índice m , acaba sendo encoberta pelo processo QDC. O processo QDC indica que está ocorrendo troca de portadores de carga elétrica entre *clusters*, sendo que estes podem ser íons. O processo de cisão de cadeias gera imperfeições estruturais que se tornam *trap* para portadores de carga. Durante o processo de envelhecimento da amostra, portadores de carga são injetados pelos eletrodos tanto no caso AC (menos intenso) como no caso DC, possivelmente pelo efeito Schottky e são capturados pelos *trap*, contribuindo durante a corrente de despolarização no processo QDC. Avaliando o efeito da polarização da amostra, considerando-se que o campo elétrico de polarização foi de 1MV/m, a contribuição de portadores de carga injetados pelos eletrodos durante o processo de polarização da amostra deve ser consideravelmente pequena, se comparada ao experimento de tensão DC aplicada sobre as amostras. Assim, é razoável supor que o processo que contribui ao QDC observado pode ser de natureza iônica, ou cargas elétricas espaciais injetadas durante o processo de envelhecimento das amostras.

Com o objetivo de se compreender melhor a morfologia da borracha natural por meio da técnica de despolarização, e verificar a influência das cargas e aditivos nas

respostas obtidas, foram confeccionadas duas amostras sob as mesmas condições de conformação das demais usadas no trabalho, somente usando o látex natural SVR CV 60 e poliisopreno sintético e vulcanizadas por 10 minutos a 150 °C. Os resultados das despolarizações destas amostras podem ser vistos na figura 76.

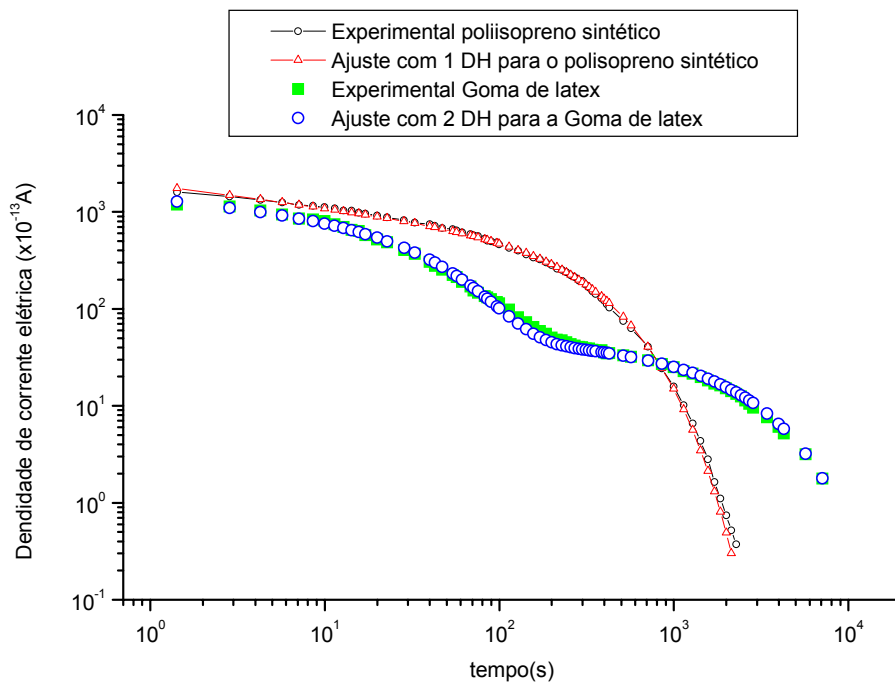


Figura 76: Despolarização isotérmica da amostra de poliisopreno sintético Kraton™ IR 401 e da amostra de goma de látex SVR CV 60. O resultado experimental obtido para a amostra de poliisopreno sintético foi ajustado com uma função de Dissado e Hill com boa qualidade. O resultado experimental obtido para a amostra de goma de látex foi ajustado com duas funções de Dissado e Hill.

Os resultados mostrados no gráfico da figura 76 são extremamente interessantes, pois mostram :

- i) Para o látex natural , a existência das duas respostas obtidas para as amostras formuladas tem origem da matriz polimérica, tendo boa qualidade de ajuste dos dados experimentais com duas funções de Dissado e Hill.
- ii) Para a amostra de poliisopreno sintética obtém-se um ajuste de boa qualidade aos dados experimentais com apenas uma função de Dissado e Hill.

Estes resultados levaram a um estudo sobre as diferenças que existem entre as matrizes, sendo que as diferenças fundamentalmente se constituem do fato de que a borracha natural possui nas terminações de suas macromoléculas grupos de lipídeos e proteínas na ordem de 6% para a goma do tipo SCR CV 60, como pode ser visto na figura 77 [94,95,96] e o poliisopreno sintético não as possui.

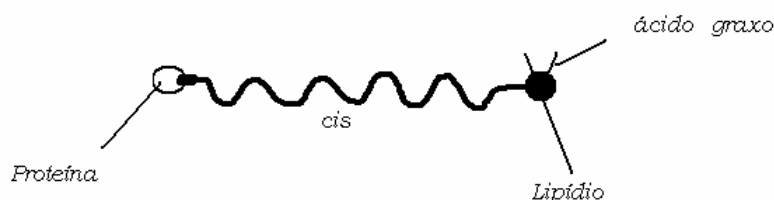


Figura 77 - Representação esquemática da molécula linear da borracha natural [94].

Estes resultados possibilitam assumir a hipótese de que a resposta obtida pelo *cluster* 1 pode estar associada às terminações da borracha natural que além de possuírem grupos polares como os lipídeos e proteínas que se comparadas ao poliisopreno sintético que não as possuem. Outra informação importante, observando-se o gráfico da figura 76, é que para o poliisopreno sintético o ajuste com uma função de Dissado e Hill possui uma pequena divergência em alto

tempo, sendo que um ajuste de melhor qualidade poderia ser obtido usando as duas funções superpostas, como pode ser visto na figura 78.

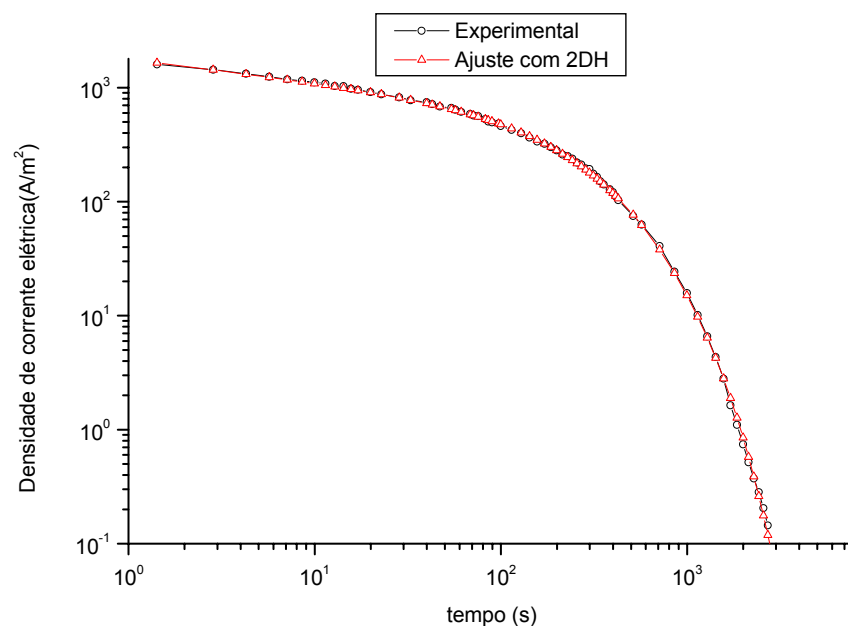




Figura 78 – Ajuste dos dados experimentais do poliisopreno sintético com duas funções de Dissado e Hill.

Percebe-se o excelente grau de ajuste obtido com duas funções de Dissado e Hill para a amostra de poliisopreno sintético. Este resultado juntamente com os anteriores, possibilita associar a segunda resposta observada na borracha natural (*cluster 1*) às terminações da macromolécula de poliisopreno natural. Deve-se adicionalmente considerar que grupos terminais em polímeros representam imperfeições. Estes resultados possibilitam assumir a hipótese de um modelo de borracha natural, formado a partir da resposta da corrente de despolarização, onde ter-se-ia o *cluster 1* que sofre pouca alteração em função do envelhecimento e se

encontram relativamente afastados em função do alto valor do índice m_1 com pequena interação de longo alcance, formado pelas terminações da cadeia principal composta pelas proteínas e lipídeos ou somente as terminações, e o *cluster 2*, que sofre uma maior alteração em função do envelhecimento, formado pelo restante das cadeias onde ocorrem as maiores alterações morfológicas em função do envelhecimento. O modelo proposto para a borracha natural pode ser visto na figura 79.

	Entrecruzamento com enxofre
	Lipídio
	Proteína
	Cadeia principal
	Entrecruzamento carbono-carbono
	Negro de fumo
	Pontes de hidrogênio

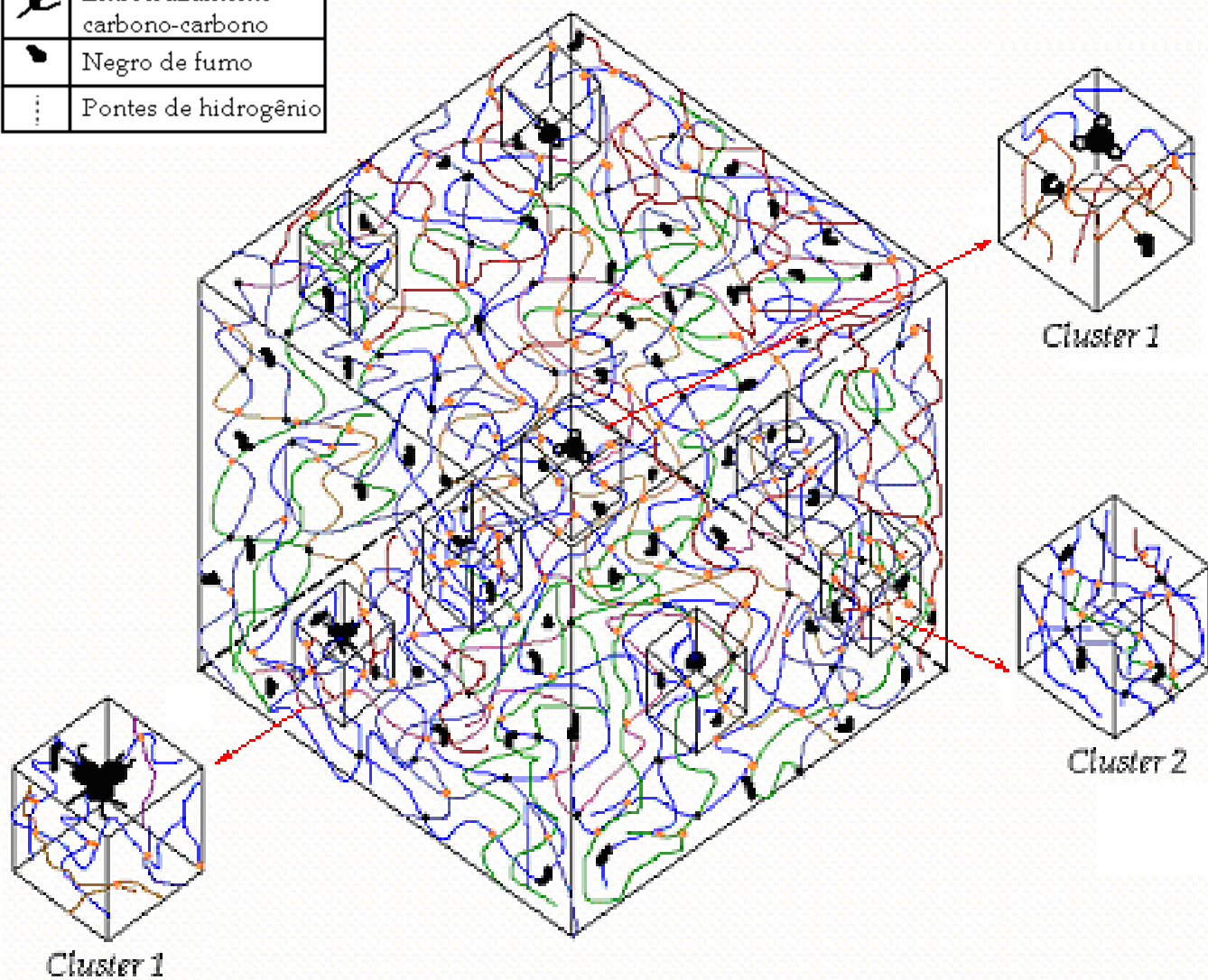


Figura 79 – Modelo proposto de estrutura supramolecular da borracha natural

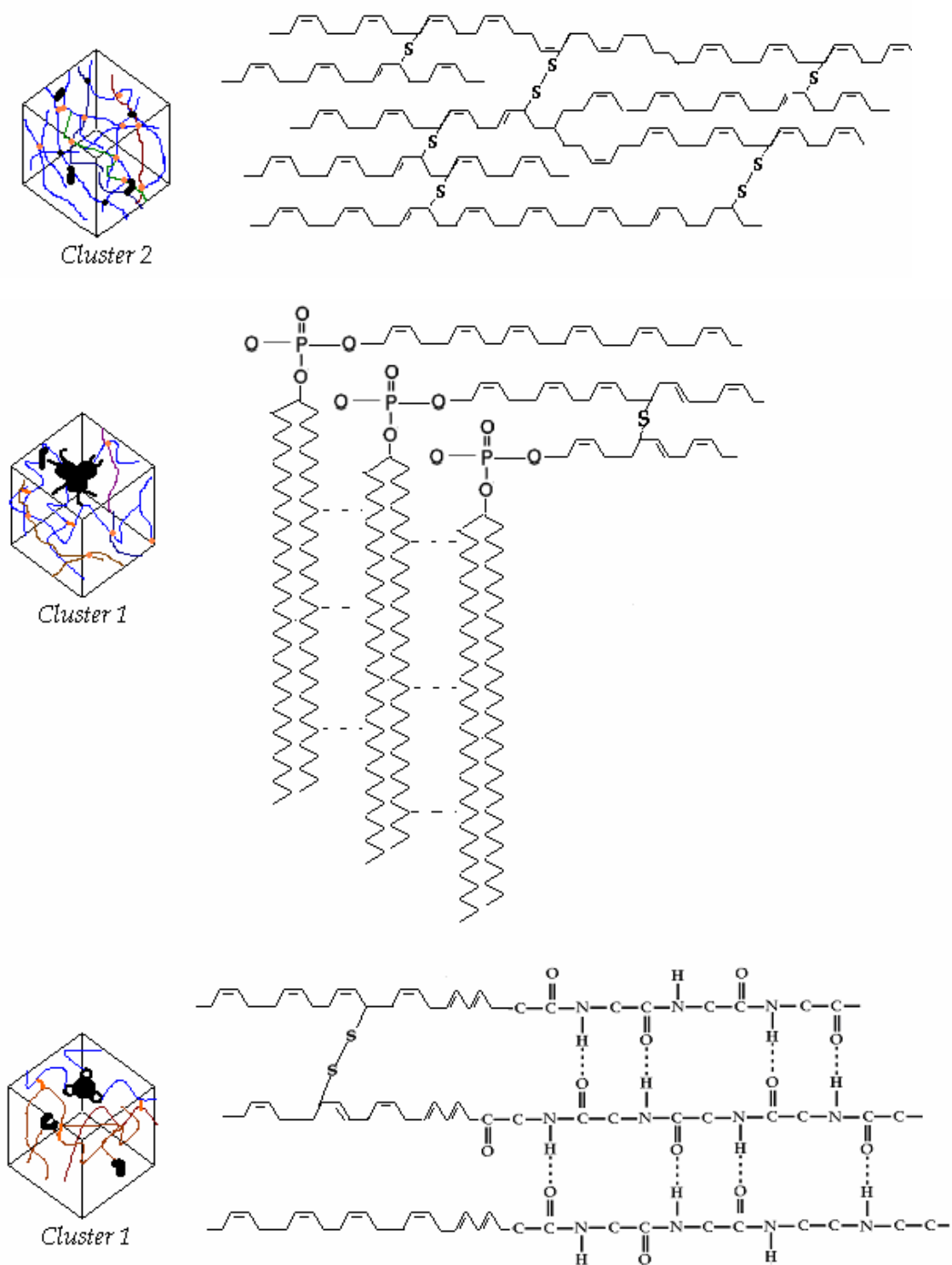


Figura 80 - Possíveis estruturas dos clusters da borracha natural.

Os resultados obtidos com a técnica da corrente de despolarização isotérmica, interpretada pela teoria de Dissado e Hill mostram que a borracha natural possui dois tipos de *clusters*, que respondem em tempos diferentes à polarização. Verificou-se que os parâmetros da função de Dissado e Hill que representam a estrutura organizacional da matéria sofrem mudanças em função do processo e tempo de envelhecimento do material, podendo ser usados desta forma para se prever o tempo de vida das amostras, auxiliar na interpretação das alterações morfológicas sofridas, bem como identificar possíveis processos de condução elétrica em baixa frequência.

Finalmente, a corrente de despolarização isotérmica e a teoria de Dissado e Hill permitiram propor um modelo de estrutura supramolecular para a borracha natural formada por dois tipos de *clusters*, sendo um associado às terminações das macromoléculas, proteínas e lipídios e o segundo *cluster* associado às cadeias restantes.

5.7 – Resposta da Corrente de Despolarização Isotérmica no Domínio de Frequência

A função resposta no domínio de frequência proposta por Dissado e Hill[50] é:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{\varphi_0}{\omega_p} \Gamma(1-n) \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} {}_2F_1\left(1-m, 1-n; 2-n; \frac{1}{1 + i \frac{\omega}{\omega_p}}\right) \quad (90)$$

A partir dos resultados obtidos com o ajuste da função de Dissado e Hill aos dados experimentais da corrente de despolarização isotérmica, obtêm-se os índices m, n, φ_0 e ω_p . A função no domínio de frequência pode ser decomposta em parte real e imaginária. Os índices substituídos nas funções real e imaginária fornecem a resposta no domínio de frequência. Os gráficos a seguir foram gerados através do programa Mathematica®, com os parâmetros obtidos pelo melhor ajuste com a função de Dissado e Hill modificada para dois mecanismos como discutido na secção 7.4.

Os gráficos obtidos são mostrados nas figuras 80 a 89, juntamente com os diagramas tipo *Cole-Cole*.

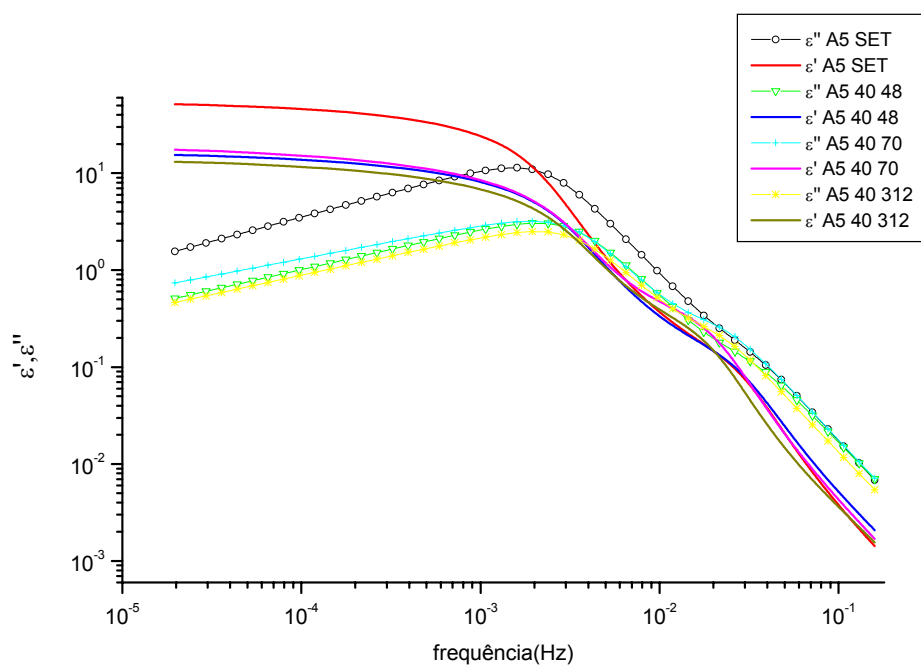


Figura 81 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida a 40 °C.

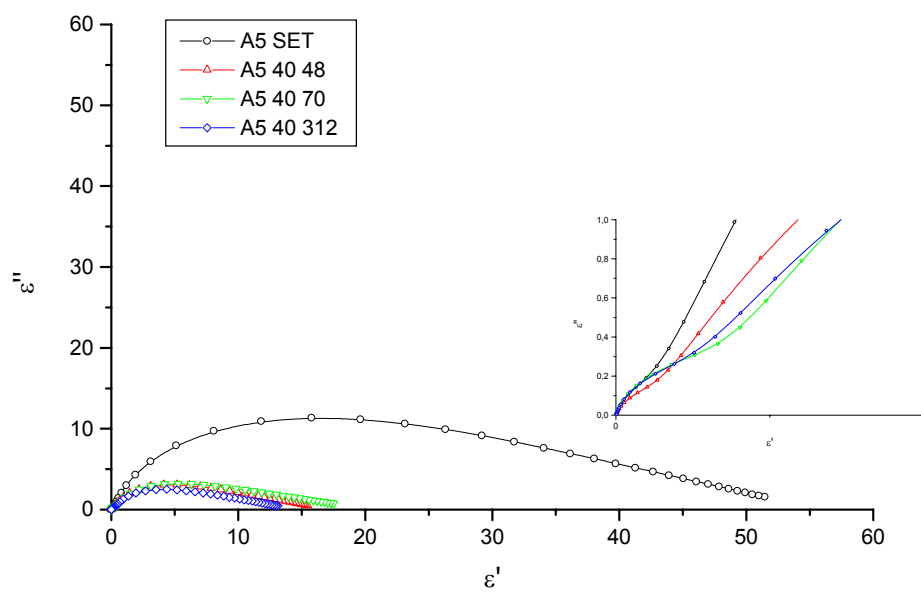


Figura 82 - Diagrama de ϵ' em função de ϵ'' das amostras envelhecidas a 40 °C.

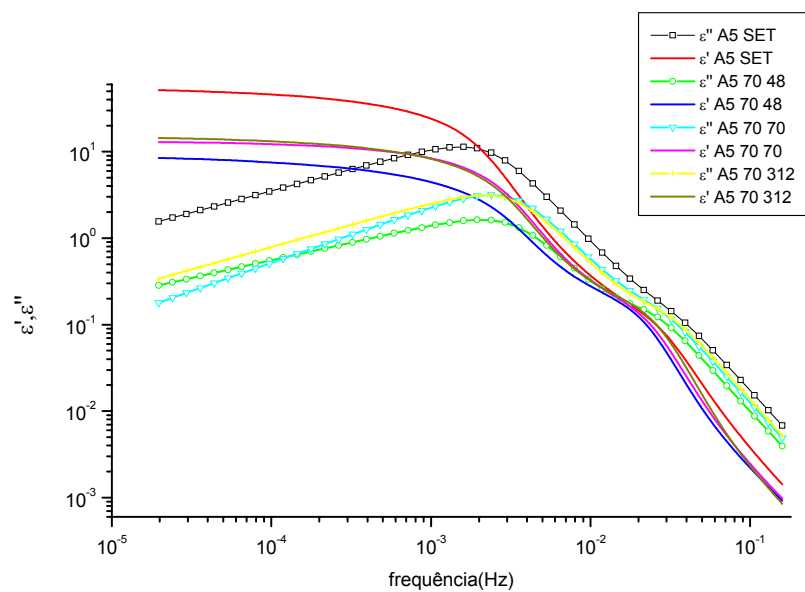


Figura 83 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida a 70 °C.

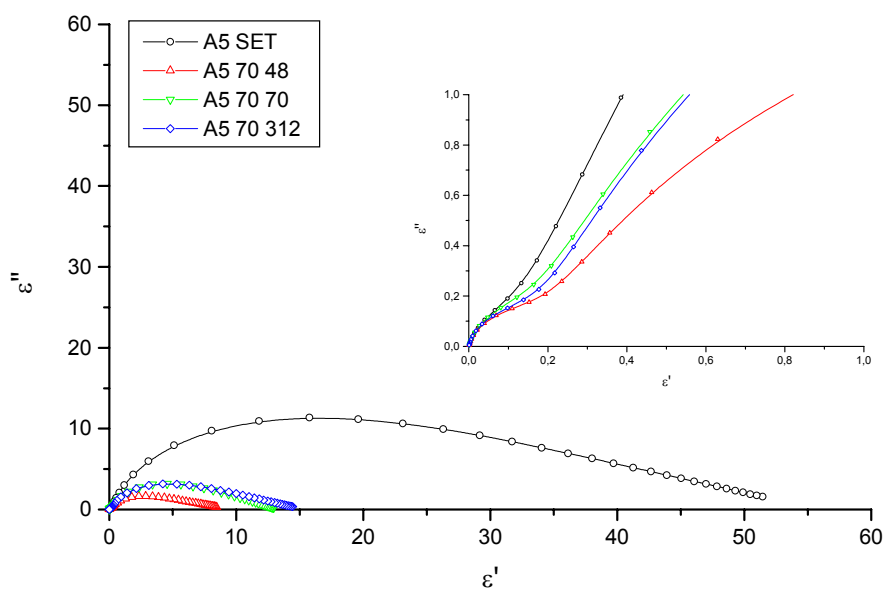


Figura 84 - Diagrama de ϵ' em função de ϵ'' das amostras envelhecidas a 70 °C.

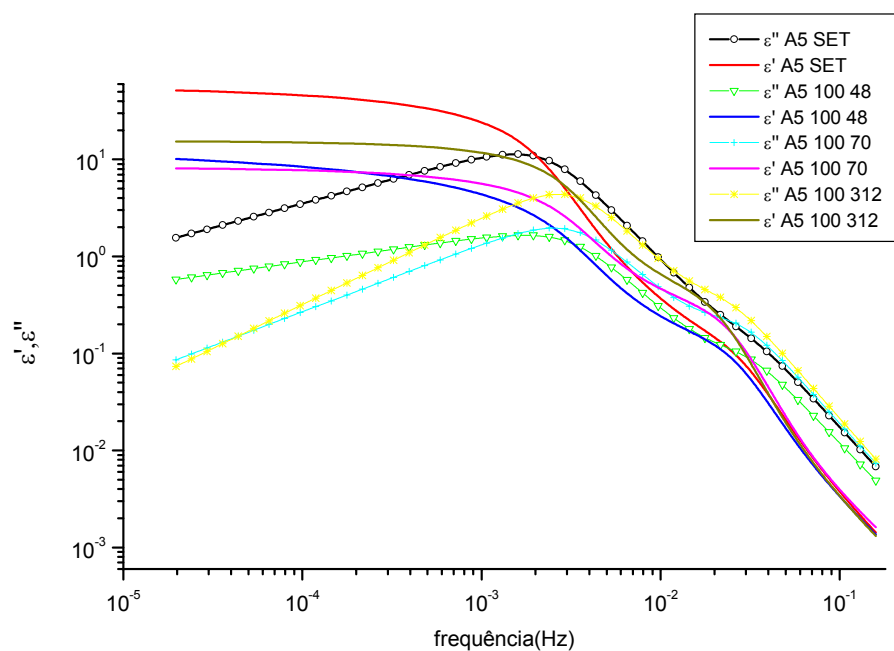


Figura 85 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida a 100 °C.

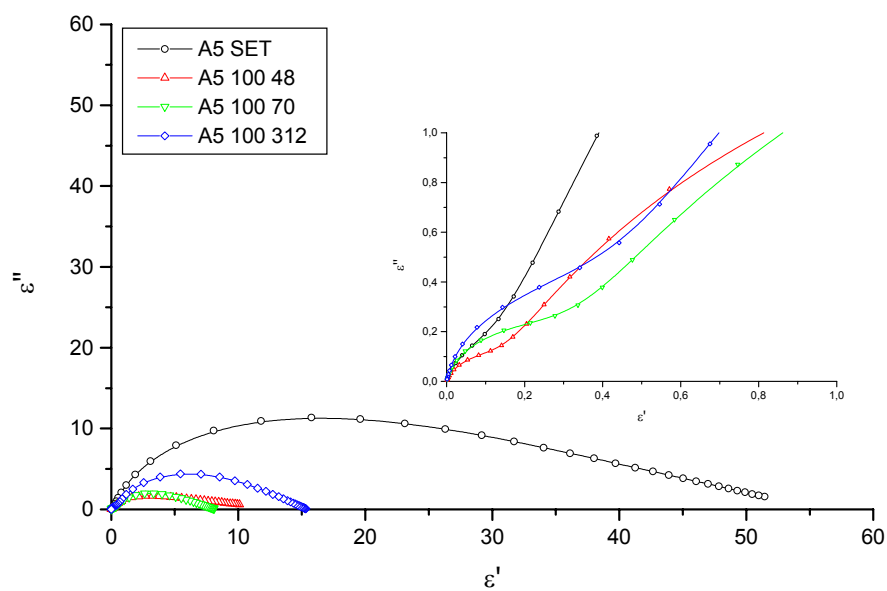


Figura 86 - Diagrama de ϵ' em função de ϵ'' das amostras envelhecidas a 100 °C.

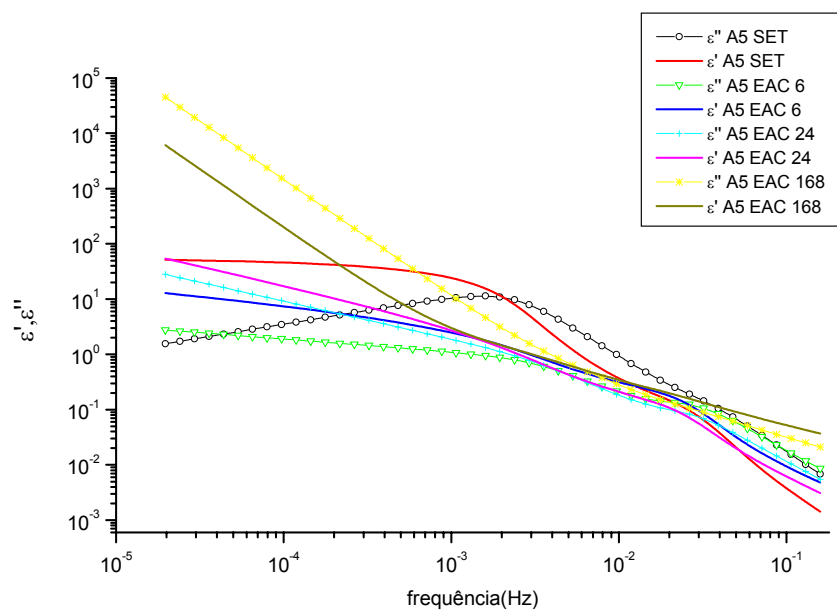


Figura 87 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida sob campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m a 3 kHz.

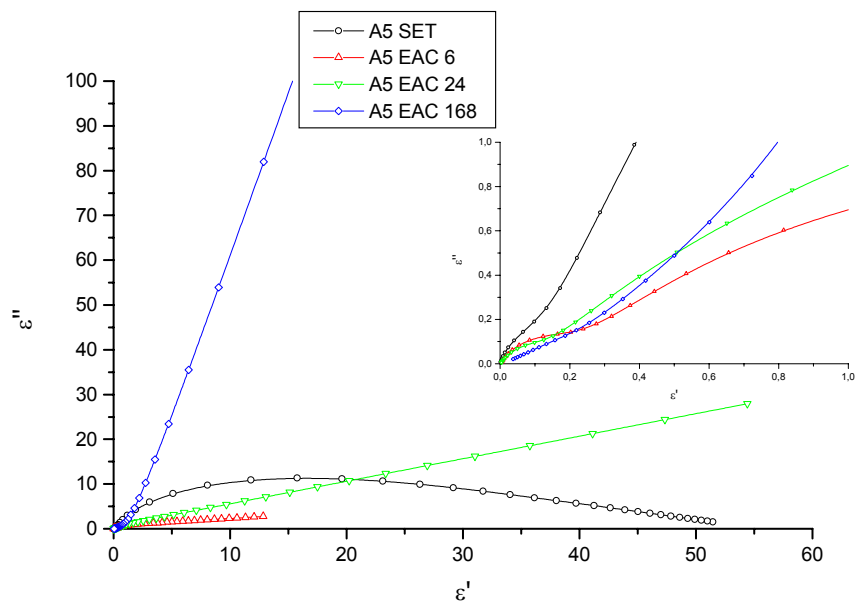


Figura 88 - Gráfico de ϵ' em função de ϵ'' , para a amostra envelhecida sob campo elétrico AC de intensidade 3,5 MV/m a 3 kHz.

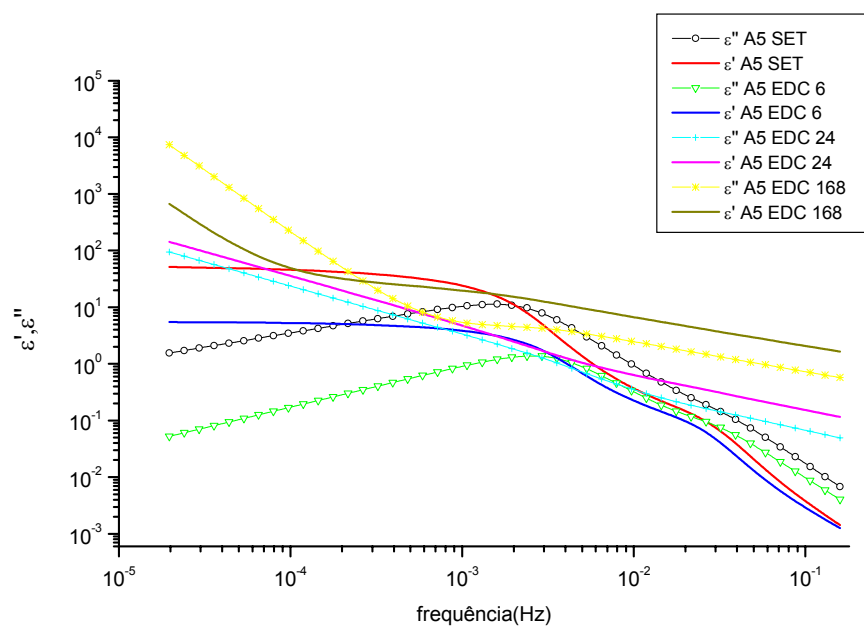


Figura 89 - Gráfico de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, para a amostra envelhecida sob campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.

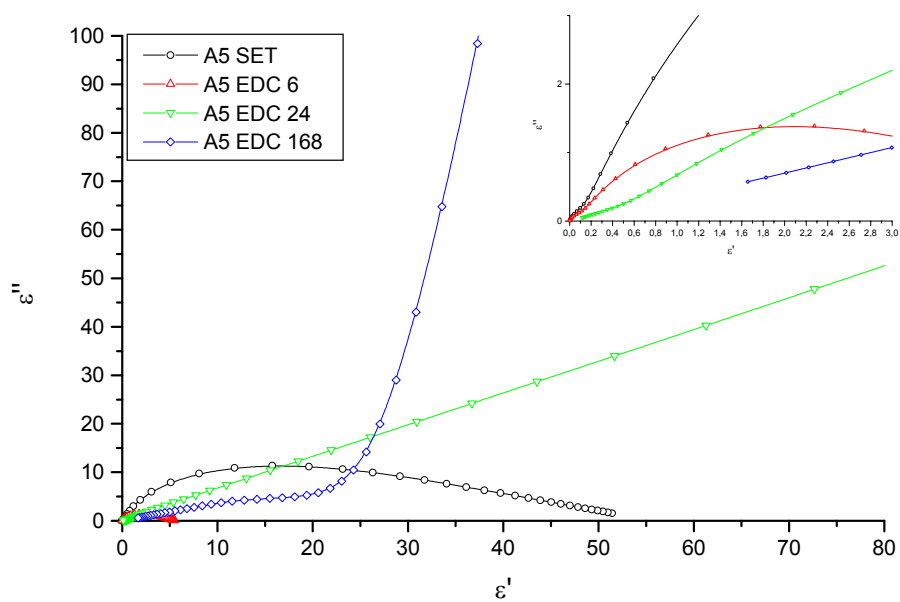


Figura 90 - Gráfico de ϵ' em função de ϵ'' , para a amostra envelhecida sob campo elétrico DC de intensidade 5 MV/m.

Para as situações de envelhecimento térmico e elétrico os resultados obtidos no domínio de frequência mostram os dois processos de relaxação antes identificados com a corrente de despolarização isotérmica. Percebe-se, em todas as situações, que o mecanismo que responde a alta frequência não sofre alterações significativas, se comparado ao mecanismo que responde a baixa frequência. Assim, como discutido na secção 7.4, associa-se o mecanismo de alta frequência à resposta do *cluster* de tipo 1 e o mecanismo que responde em baixa frequência ao *cluster* de tipo 2. Então a discussão dos resultados a seguir refere-se ao *cluster* de tipo 2.

No gráfico de ε' e ε'' em função da frequência para as amostras envelhecidas termicamente percebe-se uma tendência da perda dielétrica reduzir com o tempo e temperatura de envelhecimento, como sugerido por Dissado e Hill [48,51], e P.C.N. Scarpa[97]. Este fenómeno representa que a perda de energia por ciclo diminui com o tempo de envelhecimento, não sendo fortemente afetada pela temperatura nas faixas de temperatura e tempo de envelhecimento utilizadas neste trabalho. Segundo Dissado e Hill[50,51] esse processo ocorre pois as trocas internas do *cluster* tendem a se tornar mais pronunciadas em relação à troca de longo alcance do *cluster*. Este fato poderia ser explicado considerando-se que, com o avanço do envelhecimento térmico, os seguintes efeitos se acentuam;

- i) Pós-cura e entrecruzamento, as quais melhoram a organização dos *clusters*;
- ii) Com a adição de aditivos, antioxidantes entre outros à estrutura do material;
- iii) Melhor distribuição e dispersão destes pela matriz;
- iv) Migração de aditivos, cargas e enxofre à superfície do material.

Uma tendência de evolução ao processo QDC pode ser observada, sendo esta tendência possivelmente associada à geração de íons vindos da dissociação de

aditivos e cisão das cadeias, redução da profundidade dos *traps* ou aumento em número de *traps*. Estes mesmos resultados foram obtidos com a técnica da tensão DC.

Os diagramas de Cole-Cole não apresentam resultados novos, a não ser o fato de mostrarem o comportamento dos dois mecanismos de relaxação. É interessante observar que o mecanismo que se encontra a uma frequência mais baixa é predominante, sendo que o mecanismo de frequência mais alta apresenta perdas dielétricas desprezíveis se comparado ao de baixa frequência. Pela hipótese assumida no trabalho, a resposta à baixa frequência está associada ao *cluster* do tipo 2 e a resposta à alta frequência associada ao *cluster* do tipo 1. Assim, nesta forma de interpretação, para cada *cluster* que compõe a matéria ter-se-á um círculo, ou seja, uma resposta no diagrama de Cole-Cole.

Para as amostras envelhecidas em campo elétrico percebe-se a mesma tendência das amostras envelhecidas termicamente, com o detalhe de que o processo de relaxação tende a se tornar mais amplo. Segundo Dissado[50,51] este fato é explicado considerando-se que impurezas, antioxidantes e aditivos podem estar melhor distribuídos pelo volume do material, explicando também a melhora no grau organizacional do *cluster*. Para tempos de envelhecimento muito elevados ocorrerá uma evolução ao processo QDC, como pode ser visto no gráfico da figura 86. A melhora do grau organizacional do *cluster* pode estar associada à ação do campo elétrico no processo de dispersão, distribuição e migração à superfície de cargas, aditivos e enxofre. O processo QDC pode estar ligado à:

- i) presença de íons e impurezas;
- ii) aditivos;
- iii) *detrapping* de portadores de cargas;
- iv) injeção de carga elétrica pelos eletrodos.

A injeção de portadores de carga elétrica pode ocorrer em dois momentos, sendo inicialmente durante o processo de envelhecimento e em seguida durante o processo de polarização das amostras. A presença de íons é possível em função dos processos de cisão de cadeias e dissociação de aditivos. Portadores de carga antes injetados pelos eletrodos podem sofrer o *detrapping*, colaborando no processo de condução.

O diagrama de Cole-Cole mostra os dois processos de relaxação, sem grandes alterações se comparados aos processos de envelhecimento térmico, mostrando a evolução ao processo QDC.

6 - CONCLUSÕES

A técnica de tensão AC mostrou que o envelhecimento térmico possivelmente provoca uma redução do nível de gases dentro do material, sendo esta possivelmente associada à redução do volume livre devido ao aumento do entrecruzamento e efeito de pós-cura. A técnica permitiu a determinação da tensão de ionização, onde se verificou que os ensaios de ferramentas de linha viva são realizados com tensões inferiores a tensão de ionização tendo, portanto, reduzidos os efeitos do envelhecimento provocado pela ação do campo elétrico AC durante os ensaios. A técnica se demonstrou uma ferramenta importante para a avaliação do processo de degradação das ferramentas de linha viva, pois mostra em função da tensão aplicada e corrente elétrica medida, as alterações morfológicas sofridas pelo material em função do envelhecimento. Assim, pode-se propor a normalização do ensaio, onde seria aplicada a tensão e medida a corrente elétrica até o valor de tensão nominal de ensaio. Como os ensaios são realizados periodicamente, a comparação entre os resultados históricos poderia fornecer as informações do processo de envelhecimento da ferramenta em situação de utilização.

Com a aplicação da técnica de tensão DC, foi possível verificar que a borracha natural apresenta mecanismos de condução elétrica em baixo e alto campo elétrico. Em baixo campo elétrico, a condução ôhmica iônica e eletrônica podem ocorrer, e em alto campo elétrico, os mecanismos de condução *SCLC* e *hopping* eletrônico são efeitos dominantes. A injeção de portadores de carga ocorre predominantemente pelo Efeito Schottky. A tensão de transição de baixo campo elétrico para alto campo elétrico mostrou uma certa tendência de redução com o

avanco do processo de envelhecimento, mostrando que a técnica é uma ferramenta importante para caracterizar as alterações morfológicas sofridas pelo material em função do envelhecimento.

Verificou-se por meio da técnica de tensão DC, que os ensaios em ferramentas de linha viva, quando realizados em tensão DC, se encontram na região de alto campo elétrico onde os efeitos de condução por carga espacial e injeção de portadores ocorrem. Este resultado passa a ser importante, pois mostra que os ensaios em tensão DC podem acelerar o processo de degradação do material em função da presença e injeção de portadores de carga elétrica.

Com os resultados da aplicação da técnica de tensão AC e DC, pode-se verificar que o ensaio de ferramentas de linha viva em tensão AC acelera de forma menos acentuada o processo de degradação do material sendo, portanto, menos prejudicial à ferramenta.

As medidas de despolarização isotérmica mostraram que a borracha natural apresenta dois mecanismos que respondem ao processo de polarização onde, por meio do modelo de Dissado e Hill, pode-se avaliar a evolução destes mecanismos em função dos processos de envelhecimento realizados. O modelo proposto por Dissado e Hill se demonstrou uma ferramenta poderosa para avaliar as alterações morfológicas das amostras estudadas, permitindo a proposição de um modelo de estrutura supramolecular para a borracha natural. No modelo proposto esta estrutura de borracha é composta por dois tipos de *clusters*, onde o primeiro está associado às terminações de cadeias juntamente com proteínas e lipídios, e outro associado ao restante da cadeia macromolecular, que sofre maiores alterações morfológicas em função dos processos de envelhecimento.

7 - TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento desta tese abre novos caminhos para a pesquisa em dielétricos. Pretende-se desenvolver no futuro os seguintes trabalhos:

- 1- Estudo da condutividade da borracha natural no domínio de frequência e temperatura, através dos quais poder-se-á obter mais informações sobre os mecanismos de condução presentes no material.
- 2- Realizar estudos por meio da técnica da corrente termicamente estimulada, para se obter mais informações sobre os mecanismos de condução da borracha natural.
- 3- Estudos sobre o *breakdown* (ruptura do dielétrico) da borracha natural.
- 4- Desenvolvimento teórico e matemático das funções de Dissado-Hill aplicado a sistemas onde se possua mais que uma resposta no processo de despolarização, e estudar o processo de interação entre *clusters* diferentes.
- 5- Estudo dos efeitos das proteínas e lipídios sobre o processos de envelhecimento da borracha natural.
- 6- Proposição de modelo de ensaio em ferramentas de linha viva que permitam avaliar o processo de envelhecimento do material.
- 7- Estudo de um modelo de envelhecimento para a borracha natural por meio de parâmetros obtidos pelas técnicas de tensão AC, DC e despolarização isotérmica.

- 8- Propor alterações nas normas técnicas nacionais que se referem aos ensaios em ferramentas de linha viva confeccionadas em borracha natural, usando como base de argumentação os resultados obtidos com as técnicas AC e DC.
- 9- Avaliar a presença do Efeito Onsager como mecanismo de condução de *bulk* em alto campo elétrico.

8-REFERÊNCIAS

-
- [1] NBR 10622, **Luvas Isolantes de Borracha**, ABNT, Rio de Janeiro, 1989.
- [2] Manual de Instruções Técnicas COPEL, **Manutenção de Ferramentas e Equipamentos de Trabalho**, Módulo – Ensaio de tensão aplicada em ferramentas de linha viva, COPEL, 1999.
- [3] NBR 10623, **Mangas Isolantes de Borracha**, ABNT, Rio de Janeiro, 1989.
- [4] ASTM D 120-95, **Standard Specification for Rubber Insulating Gloves**, ASTM, Philadelphia, 1995.
- [5] ASTM D 1051- **Standard Specification for Rubber Insulating Sleeves**, ASTM, Philadelphia, 1995.
- [6] ASTM D 178- **Standard Specification for Rubber Insulating Matting**, ASTM, Philadelphia, 1995.
- [7] IEC 60903 - **Live working. Gloves of insulating material**, 2002.
- [8] IEC 60984 – **Sleeves of Insulating Material for Live Working**, 2002
- [9] IEC 61111 – **Matting of Insulating Material**, 2002
- [10] Budenberg.E.R, **Fundamentos à Formulação da Borracha**, Módulos I e II, Budenberg Tecnologia de Elastômeros, 2001.
- [11] Site consultado dia 14-12-2003. www.petroflex.com.br
- [12] M J R Loadman. **The Exploitation of Natural Rubber**. Malaysian Rubber Producer's Research Association, *Publication 1531* English version, 2000
- [13] Site consultado no dia 14-12-2003. www.infoplease.com
- [14] Adilson Moralez – **Autoria da Foto** – Retirada do Site www.ecofotos.com.br no dia 20 de abril de 2005.
- [15] Yasuyuki Tanaka. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. *Rubber Chemistry and Technology*, v.74,3; pp: 335-375; jul/aug, 2001.
- [16] Naunton, W.J.S. **Applied Science of Rubber**. Edward Arnold Publishers LTD, London, 1961.

-
- [17] W.B.Jensen, "**Lewis Acid-Base Interactions and Adhesion Theory**," Rubber Chemistry and Technology, v. 55, pp: 881-901, 1982.
- [18] Daniel L. Hertz, Jr. **Theory & Practice Of Vulcanization**. Elastomerics, November, 1984.
- [19] M. Morton and L. J. Fetters. **Rubber Chem. Technol.** v. 48, 1975.
- [20] Chemistry and Technology of the Vulcanization Process. **www.tut.fi/plastics/tyreschool**. Data de acesso dia 10-12-2003.
- [21] **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2nd Edition. 1997. Data de acesso 17-03-2004.
- [22] www.columbianchemicals.com.br. Data de acesso 17/03/2002.
- [23] J.M.Peña, N.S.Allen, M. Edge, C.M. Liauw and B.Valange. **Studies of Sinergism between Carbon Black and Stabilisers in LDPE Photodegradation**. Polymer Degradation and Stability, v. 72, p.259-270, 2001.
- [24] Menezes Aparecido Junior. **Estudo de efeito do tratamento superficial do negro de fumo no transporte iônico, nas propriedades mecânicas e térmicas e na condutividade elétrica volumétrica de materiais poliméricos compósitos base de polietileno de baixa densidade novos e envelhecidos**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal São Carlos, março de 2002.
- [25] J.M.Peña, N.S.Allen, M. Edge, C.M. Liauw and B.Valange. **Studies of Sinergism between Carbon Black and Stabilisers in LDPE Photodegradation**. Polymer Degradation and Stability, v. 72, p.259-270, 2001.
- [26] Eduardo Gonsalves Pinheiro. **Modelos Numéricos Aplicados à Vulcanização de Pneus**. Dissertação de Mestrado Apresentada a Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2001.
- [27] Antonio C.M.Feijó.**Curso de Borracha e Reticulação de Polímeros**. Notas de Aula, 2003.
- [28] J.R.Brown and E.A.Hauser. **Chemical Structure of Vulcanized Rubber**. Industrial and Engineering Chemistry, v.30, n.11, 1938.
- [29] Botcher, C. J. F., Bordewijk,P. Theory of Electric Polarization: Dielectrics in time-dependent fields. 2. ed. Rev., v.2. Amsterdam: Elsevier,1992.
- [30] Gross.B. **The Electret**. Endeavour, v. 30, p. 115, 1971
- [31] Marc Galop. **Food Characterization by Thermally Stimulated Current**. Thermold Instruments for Thermal Analysis , paper 003. Data de acesso 02/12/2004.

-
- [32] J.F. Mano and S. Lanceros-Mendez. **Simple versus Cooperative Relaxations in Complex Correlated Systems** . Journal of Applied Physics., v. 89, n. 3 , 2001.
- [33] **Electrets; Topics in Applied Physics**. Sprienger-Verlag , Second Edition, v. 33, 1987.
- [34] Chen C. Ku and Raimond Liepins. **Electrical Properties of Polymers - Chemical Principles**. Hanser Publishers, Munic,Viena, New York, 1987
- [35] Derek D. Hass. **Dielectric Sensing of Ceramic Particle Suspensions**. M.S. Thesis, University of Virginia, 1996.
- [36] Debye,P.**Polar Molecules**.Oxford. Claredon Press,1929
- [37] Hopkinson,J. **Residual charge of Leyden jar**. Philosophical Transactions, v.166,p. 489-494,1876.
- [38] Curie,M.J. **Researches sur la conductibility des corps cristallises**. Ann.de Chiimie et de Physyque,v.18,n.6,p.203-269,1889.
- [39] Schweidler,E.R.von. **Studies über die anomalien in verhalten der dielektrika**. Annalen der Physik,v.24,p. 711-770,1907.
- [40] Cole,K.S. and Cole, R.H. **Dispersion and Absorption in Dielectrics - II, Direct Current Characteristics**. J. Chem.Phys., v. 9, pp 98-105, 1942.
- [41] Davidson,D.W. and Cole, R.H. **Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol**. J. Chem.Phys, v.19(12),pp. 1484-1490, 1951.
- [42] Havriliak, S. and Negami, S. **A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer System**. J. Polymers Sci. Part C, v. 14, pp. 99-117, 1966.
- [43] Fuoss, R. M.; Kirkwood, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* V.63, pp. 385- 394, 1941.
- [44] Williams, G. and Watts, D.C. **Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising From a Single Emperirical Decay Function**. Trans. Faraday Soc. V. 66, pp: 80-85, 1970.
- [45] Jonsher, A.K. **A new Model of Dielectric Loss in Polymers**. Colloid&Polymer Sci. v, 253, pp: 231-250, 1975
- [46] Jonsher, A.K. **Dielectric Relaxation in Solids**. Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [47] Weron,K. **A probabilistic mechanism hidden behind the universal power law for dielectriuc relaxation: general relaxation equation**. Journal of Physiscs: Condensed Matter,v.3,p: 9151-9162, 199.
- [48] Dissado,L.A,. **Dielectric Relaxation and Structure of Condensed Matter**. Pkysica Scripta, T1, pp:110-114, 1982.

-
- [49] Dissado, L.A., **The Formation of Cluster Vibrations in Imperfectly Structured Materials**. Chem. Phys., 91, pp: 183 – 199, 1984.
- [50] Dissado, L.A. and Hill, R.M. A. **Cluster Approach to the Structure of Imperfect Materials and Their Relaxation Spectroscopy**. Proc. Roy. Soc. London, 390, pp: 131-180, 1983.
- [51] Dissado, L.A. and Hill, R.M. **Anomalous Low-Frequency Dispersion**. J. Chem. Soc. Faraday Trans. V2, (80) pp: 291-319, 1984.
- [52] West, A. R., **Solid State Chemistry and Its Applications**. John Wiley & Sons, Essex, 1984.
- [53] R. Blythe. **Electrical properties of polymers**. Cambridge University Press, 1979.
- [54] M. Ieda. **Electrical conduction and carrier hops in polymeric materials**. IEEE v. EI 19 n° 03 pp: 162-178, 1984.
- [55] H.S. Nalwa. **Ferroelectric polymers**. Marcel Dekker, 1995.
- [56] L.A. Dissado and J.C. Fothergrill. **Electrical degradation and breakdown in Solid Dielectric**. Lereton Press, 1973.
- [57] T. Mizutani **Space Charge distribution in Insulating Polymers**. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp 163-169, Pittsburgh, USA, 1994.
- [58] R.B. Comizzoli. **Fitting data to a Frenkel-effect model of conduction insulators**. J. Appl. Phys., Vol. 58, N2 pp: 1032-1033, 1985.
- [59] Yue Bo et al. **Using AC current parameters to evaluate aging condition of stator insulation**. IEEE Trans. On Power Apparatus System, v. 98 pp: 1596 a 1603, 1979.
- [60] M. Kurtz and J.F. Lyles. **Generator insulation diagnostic testing**. IEEE Trans. On Power Apparatus System, v. 98 pp: 1596 a 1603, 1979.
- [61] H. Yoshida and K. Umemoto. **Insulation Diagnosis for rotating machine insulation**. IEEE Trans. on EI, v. 21, pp: 1021 a 1031, 1986.
- [62] Kem Kimura and Yoshiharu. **The role of microscopic defects in multistress aging micaceous insulation**. IEEE Trans. D&EI, v. 2 pp: 426 a 432.
- [63] Song Jiancheg et al. **New Estimating Technique for Multi-Stress Aging Test of Large Generator Stator Winding Insulation**. Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Xi'an, China, pp: 951 a 956, 2000.

-
- [64] Taráiev.B.M. Física de los materials dieléctricos. Editorial MIR, MOSCÚ, Traducción al Español, 1978.
- [65] Montanari, G.C.; Simoni, L. Aging phenomenology and modeling **Electrical Insulation, IEEE Transactions on (see also Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on)** ,v. 28 , Issue: 5 , pp :755 – 776, Oct. 1993.
- [66] Gjerde, A.C. **Multifactor ageing models - origin and similarities** Electrical Insulation Magazine. IEEE v. 13 , Issue: 1, pp: 6 - 13, Jan.-Feb. 1997.
- [67] Conner, P.; Jones, J.P.; Llewellyn, J.P.; Lewis, T.J. **A mechanical origin for electrical ageing and breakdown in polymeric insulation** **Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics**. Proceedings of the 1998 IEEE 6th International Conference. pp: 434 – 438, 22-25 June 1998.
- [68] Tu, D.M.; Wang, X.; Kao, K.C. **A new approach to the electrical ageing problem in insulating polymers**. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report Conference. pp: 550 – 555, 17-20 Oct. 1993.
- [69] Crine, J.-P.; Parpal, J.-L.; Dang, C. **Influence of fatigue on some electrical ageing mechanisms of polymers**. Science Measurement and Technology. IEE Proceedings- , v: 143 , Issue: 6, pp: 395 – 398 , Nov. 1996.
- [70] Srinivas, M.B.; Nagao, M.; Kosaki, M. **Experimental and statistical considerations in ageing studies on electrical insulation**. Properties and Applications of Dielectric Materials. Proceedings of the 4th International Conference on , v. 2 , pp: 819 – 822, 3-8 July 1994.
- [71] IEC Report, Publication 505, **Guide for evaluation and Identification of insulation systems of electrical equipment**. 1975.
- [72] T.Hibma and H.R.Zeller. **Space charges and dielectric ageing**. Conference Record of the 1985 International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials,pp 230-233, 1985.
- [73] L.Simoni. **A general approach to the endurance of electrical insulation under temeprature and voltage**. IEEE Trans.Elec.Insul. v.EI-8, n°3, pp.76-86, September 1973.
- [74] Geetha, H.N.; Ramu, T.S. **Estimation of residual life in electrical insulation**. Dielectric Materials, Measurements and Applications. Fifth International Conference. pp: 155 – 158, 27-30 Jun 1988.
- [75] B.Fallou, C.Burguiere, and J.F.Morel. **First approach on multipli accelerated life testing on electrical insulation**. CEIDP, Ann.Rep.1979, pp. 621-628.
- [76] Crine, J.-P. **A model of solid dielectrics aging**. Electrical Insulation Conference Record of the IEEE International Symposium. pp: 25-26, 3-6 June 1990.

-
- [77] Crine, J.-P.; Parpal, J.-L.; Dang, C. **A new approach to the electric aging of dielectrics**. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Annual Report Conference. pp: 161 – 167, 29 Oct.-2 Nov. 1989.
- [78] K.C.Kao. J.Appl.Phys, 55,752, 1987.
- [79] D.J.DiMaria,Appl Phys Letters, 51,665,1987.
- [80] K.C.Kao. **Electrical Conduction and Breakdown in insulating Polymers**. Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. June 21-26, Xi'an China, 2000.
- [81] ASTM D 3182 - Standard Practice for Rubber - Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets. Philadelphia,1989.
- [82] Francisco A.M.Silva; M.Fernanda M. Borges e Margarida A. Ferreira. **Métodos para a Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e Capacidade Antioxidante**. Química Nova, V 22(1), pp 94-103, 1999.
- [83] Sung-Seen Choi; Dong-Hun Han; Seung-Won Ko and Hyung Sik Lee. **Thermal Aging Behaviour of Elemental Sulfur-Free Polyisoprenes Vulcanizates**. Bulletin Korean Chemical Society, V. 26 nº 11, pp1853-1855, 2005.
- [84] Suely Monteiro de Oliveira. Estudo da Interatividade de Cargas de Látex para Uso em Material de Linha Viva. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Dissertação de Mestrado, Curitiba 2004.
- [85] Yue Bo et al. **Using AC Current Parameters to Evaluate Aging Condition of Stator Insulation**. Electrical Insulating Materials Proceedings of International Symposium. pp 725 – 728,19-22 Nov. 2001.
- [86] Yanpeng Hao; Guoli Wang; Hengkun Xie; **Epoxy/mica insulation condition assessment using AC current method**. Electrical Insulating Materials Proceedings of International Symposium. pp 705 – 708, 19-22 Nov. 2001.
- [87] Viviane A. Escócio et al. **Efeito do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas de Composições de Borracha Natural e Mica**. Revista Polímeros:Ciência e Tecnologia. V. 14, nº1, pp 13-16, 2004.
- [88] A.E. Somers et al. **Quantifying rubber degradation using NMR**. Polymer Degradation and Stability, V 70, pp 31-37, 2000.
- [89] L.V.Abad et al. **Natural antioxidants for radiation vulcanization of natural rubber latex**. Polymer Degradation and Stability,V76 pp 275-279, 2002.
- [90] Ruzhi Zhang. **Cis 1,4 Polyisoprene**. Polymer Data Handbook, 1999.

-
- [91] R. M. Neagu; J. N. Marat-Mendes and E. R. Neagu. Electrical Conduction of LDPE at Moderate Fields. 11th International Symposium on Electrets, 2002.
- [92] J. G. Simmons. **Conduction in thin dielectric films**. J.Phys.D : Appl. Phys, v. 4 pp 613-657, 1971.
- [93] Neagu, R.E. **A New Method for Evaluation of Time domain Measurements**. Analele Stiintifice Ale Universitatii Al.I. CUZA Din IASI. Tomul XLIII-XLIV fasc.2 1997-1998.
- [94] Tanaka. Y. **Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based in structural study**. Rubber Chemistry and Technology, v. 74 pp: 335 – 375, Jul/ Aug, 2001
- [95] Marinho, J.R.D. **Macromoléculas e Polímeros**. Editora Manoele Ltda, São Paulo, 2005.
- [96] Yun Yong and Wattanakorn. J. . **Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various conditions**. Rubber Chemistry and Technology, v. 76 pp: 1228 – 1240, 2003.
- [97] P.C.N.Scarpa. **Polarization and Dielectric Behaviour of AC Aged Polyethylene**. PhD Thesis. School of Electronic Engineering and Computer Systems University of Wales, Bangor, United Kingdom, 1995.